

Thermosublimationsdruck von funktionalen Materialien am Beispiel von Metalloxiden aus metallorganischen Präkursoren

Vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt

zur
Erlangung des Grades des Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Dieter Spiehl

aus Darmstadt

Gutachter: 1. Prof. Dr.-Ing. Edgar Dörsam

2. Prof. Dr. Wolfram Jaegermann

Datum der Einreichung: 30.07.2015

Datum der mündlichen Prüfung: 14.10.2015

Darmstadt, 2015

D17

Dieter Spiehl

Thermosublimationsdruck von funktionalen Materialien am Beispiel von Metalloxiden aus metallorganischen Präkursoren

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-51725

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/5172>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints.

E-Publishing-Service der TU Darmstadt.

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Kurzfassung

Aufgrund ihrer Transparenz und hohen elektrischen Leistungsfähigkeit sind dünne Schichten aus Metalloxiden für Transistoren in der Displaytechnologie interessant. Stand der Technik ist deren Herstellung durch physikalische oder chemische Gasphasenabscheidung. Druckverfahren werden alternativ zur kostengünstigen Herstellung untersucht, weisen aber vor allem durch die eingesetzten Lösemittel Nachteile auf. In dieser Arbeit werden erstmals metallorganische Präkursoren im Thermosublimationsdruck zur Herstellung von Schichten aus Metalloxiden eingesetzt. Der Thermosublimationsdruck kombiniert die Vorteile der existierenden Herstellungsverfahren und bietet zusätzlich eine digitale Strukturierung. Nach der Definition von Anforderung an die zu nutzenden Materialien und den Versuchsaufbau, erfolgt die Auswahl von sublimierbaren und kommerziell erhältlichen Präkursoren vom Typ der β -Diketonate. Mit den daraus hergestellten Materialbändern, einem handelsüblichen Thermodruckkopf und einem entwickelten Versuchsaufbau werden Schichten aus Metalloxiden hergestellt. Verschiedene Beispiele für Leiter, Halbleiter, sowie Dielektrika werden mit dem entwickelten Prozess realisiert und einer elektrischen und mikroskopischen Charakterisierung unterzogen. Die dabei erreichten elektrischen Kennwerte, wie spezifischer Widerstand, Mobilität oder relative Permittivität, sind mit Ergebnissen aus der Herstellung per Druck- und Beschichtungsverfahren in der Literatur vergleichbar und erfüllen teilweise sogar die hohen Anforderungen für einen Einsatz in modernen Displays. Zusätzlich erfolgt eine umfangreiche Analyse der Vorgänge im Thermosublimationsdruck von metallorganischen Präkursoren, um den Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die erzeugte Geometrie zu untersuchen. Die erkannten Zusammenhänge werden anhand der Wärmeausbreitung im System beschrieben. Die verwendeten β -Diketonate zeigen laut Literaturangaben bei der Sublimation oft gleichzeitig eine Zersetzung zum Metalloxid. Der Zersetzungsprozess wird mit Hilfe verschiedener Analysemethoden, vor allem der thermogravimetrischen Analyse und der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, auch für den Thermosublimationsdruck gezeigt. Dabei werden alle Zwischenprodukte entlang der Herstellungskette vom Präkursor zum Oxid untersucht. Am Beispiel des Präkursors Zink-Acetylacetonat wird der Zersetzungsprozess in Form einer Abspaltung des Liganden und Bildung des Oxids in einem Reaktionsschritt aufgeklärt. Der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf diese Zersetzung wird untersucht. Hier ist die maximale erreichte Temperatur an der Oberfläche des Trägers das entscheidende Kriterium für den Grad der Zersetzung. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse dieser Arbeit wird durch die Verwendung verschiedener Präkursoren und einen alternativen Thermodruckkopf sichergestellt.

Abstract

Due to their transparency and high electrical performance thin layers of metal oxides are of interest for transistors in displays. State of the art is their production by means of physical or chemical vapour deposition. Printing processes are examined as an alternative to realize a less expensive production, but have drawbacks mainly due to the used solvents. In this work the production of thin films of metal oxides by thermal sublimation printing of metalorganic precursors is shown for the first time. Thermal sublimation printing combines the advantages of the existing production processes and in addition provides a digital structuring. First, the requirements regarding the materials to be used and the experimental setup were defined. According to this, the sublimable and commercially available precursors of the type of β -diketonates were selected. Thereby, donor ribbons are produced and by the use of a commercial thermal print head and a developed experimental setup layers of metal oxides are produced. Various examples for conductors, semiconductors, and dielectrics are implemented using the developed process and subjected to electric and microscopic characterization. The gained electrical characteristics, such as resistivity, mobility or relative permittivity, are comparable to results from the production via printing and coating processes in the literature and in some cases meet the high requirements for the use in modern displays. In addition, a comprehensive study of the processes during thermal sublimation printing of organometallic precursors is carried out in order to investigate the influence of various process parameters on the printed geometry. The detected correlations are described with reference to the spreading of heat within the system. According to literature, the β -diketonates often show decomposition to the metal oxide simultaneously to their sublimation. The decomposition process during thermal sublimation printing is investigated by the use of various analytical methods, especially the thermogravimetric analysis and the X-ray photoelectron spectroscopy. Here, all the intermediate products along the production chain from precursor to metal oxide are examined and the partial decomposition during thermal sublimation printing was detected. Using the example of the precursor zinc acetylacetonate the decomposition process is clarified in the form of a separation of the ligand and formation of the oxide in one reaction step. The influence of various process parameters on this decomposition is investigated. Thereby, the determining factor for the degree of decomposition is the maximum temperature reached at the surface of the donor ribbon. The transferability of the results of this work is ensured by the use of various precursors and an alternative thermal print head.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren der Technischen Universität Darmstadt. Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Edgar Dörsam, der mich in der gesamten Zeit gefördert, eine positive Arbeitsumgebung geschaffen und Freiräume zum wissenschaftlichen Arbeiten gegeben hat. Die Diskussionen und Unterstützung zur Anfertigung dieser Arbeit haben einen großen Anteil an der erfolgreichen Fertigstellung.

Herrn Prof. Dr. Wolfram Jaegermann danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und die Diskussionen und Anregungen zu meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Klaus Bonrad, Marc Häming, Rudolf Hoffmann, Alexander Issanin, Jann Neumann, Ruben Precht und Hans Martin Sauer für die vielen Diskussionen und Anregungen zum Thema dieser Arbeit. Auch möchte ich mich bei Alexander Issanin und Ruben Precht für die Durchführung der XPS-Messungen und Marc Häming für die Betreuung der REM-Messungen bedanken.

Die Bearbeitung dieser Aufgabe im Rahmen des „MerckLab“ wurde durch Klaus Bonrad und Peer Kirsch (beide Merck KGaA) ermöglicht und durch Merck KGaA finanziell unterstützt. Dafür bedanke ich mich ausdrücklich.

Mein Dank gilt auch allen Kollegen am Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren und im MerckLab für die vielen interessanten Gespräche, den Austausch und die tolle Arbeitsatmosphäre. Meinen Kolleginnen Simone Ganz und Mareiki Kaloumenos danke ich für das kritische Lesen meiner Arbeit.

Für Kerstin und Lena.

Darmstadt, Dezember 2015

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Grundlagen	5
2.1 Thermodruck	5
2.1.1 Thermodirektdruck	6
2.1.2 Thermotransferdruck	7
2.1.3 Thermosublimationsdruck	9
2.1.4 Thermosublimations- und Thermotransferdruck für Textilien....	12
2.1.5 Aufbau eines Druckkopfes für Thermodruckverfahren.....	13
2.1.6 Farbbänder für Thermodruckverfahren	18
2.1.7 Farbschichten und Farbmittel für den Thermodruck	21
2.2 Metalloxide.....	26
2.2.1 Elektrisch funktionale Metalloxide für Displays.....	27
2.2.2 Verfahren der Gasphasenabscheidung.....	33
2.2.3 Alternative Verfahren	38
2.2.4 Präkursoren für die chemische Gasphasenabscheidung	41
2.3 Thermosublimationsdruck für das funktionale Drucken.....	47
3. Charakterisierung	51
3.1 Mikroskopie.....	51
3.2 Probenzusammensetzung	52
3.2.1 Thermogravimetrische Analyse.....	52
3.2.2 Röntgendiffraktometrie	53
3.2.3 Infrarotspektroskopie.....	54
3.2.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie	55
3.3 Elektrische Charakterisierung von Leitern.....	57
3.4 Elektrische Charakterisierung von Halbleitern	60
3.5 Elektrische Charakterisierung von Isolatoren	62
4. Versuchsaufbau	65
4.1 Machbarkeitsstudie und Vorversuche	65
4.1.1 Machbarkeitsstudie	65
4.1.2 Vorversuche.....	68
4.2 Versuchsaufbau und Durchführung.....	76
4.2.1 Druckkopf.....	77
4.2.2 Antriebe, Steuerung und Gesamtaufbau	79

4.2.3	Präkursoren	83
4.2.4	Auswahl der Trägers und Herstellung des Materialbands	86
4.2.5	Substrate	88
4.2.6	Versuchsdurchführung und Layout des Druckbilds	88
4.2.7	Prozessparameter	90
5.	Thermosublimationsdruck elektrisch funktionaler Metalloxide	93
5.1	Elektrisch leitende Metalloxide	94
5.1.1	Indium-Zinn-Oxid	94
5.1.2	Aluminium-Zink-Oxid	102
5.1.3	Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur und Fazit	103
5.2	Elektrisch halbleitende Metalloxide	104
5.2.1	Zinkoxid	105
5.2.2	Indium-Zink-Oxid	107
5.2.3	Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur und Fazit	112
5.3	Elektrisch isolierende Metalloxide	112
5.3.1	Hafniumdioxid	113
5.3.2	Yttrium-Hafnium-Oxid	117
5.3.3	Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur und Fazit	118
5.4	Vollständig per Thermosublimationsdruck hergestelltes Bauteil	120
5.5	Zusammenfassung und Diskussion	122
6.	Untersuchung der Vorgänge im Druckprozess	125
6.1	Einfluss der Prozessparameter auf das Druckbild	125
6.1.1	Einfluss der Heizzeit auf die Abmessung von Punkten	128
6.1.2	Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Linienbreite	131
6.2	Zersetzung des Präkursors im Thermosublimationsdruck	138
6.2.1	Thermogravimetrische Analyse des Präkursors	141
6.2.2	Röntgendiffraktometrie	144
6.2.3	Infrarotspektroskopie	144
6.2.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	148
6.2.5	Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Zersetzung	154
6.3	Zusammenfassung und Diskussion	159
7.	Zusammenfassung und Ausblick	163
8.	Literaturverzeichnis und eigene Veröffentlichungen	167
8.1	Literaturverzeichnis	167
8.2	Eigene Veröffentlichungen	181

A. Anhang.....	185
A.1.Eingesetzte Präkursoren und deren TGA	185
A.2.Spektren aus der Röntgendiffraktometrie.....	190
A.3.Zusätzliche Daten aus Infrarotspektroskopie	191

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bezeichnung
ε_0	[As/Vm]	elektrische Feldkonstante
ε_r	[-]	relative Permittivität
μ	[cm ² /Vs]	Mobilität
ρ	[Ω mm ² /m]	spezifischer Widerstand
ρ_{kor}	[Ω mm ² /m]	Korrigierter spezifischer Widerstand
φ	[°]	Phasenverschiebung
ω	[s ⁻¹]	Kreisfrequenz der Messfrequenz

Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	[-]	materialspezifischer Parameter aus Dampfdruckgleichung
A_K	[mm ²]	Fläche des Kondensators
A_l	[mm ²]	Leiterquerschnitt
B	[-]	materialspezifischer Parameter aus Dampfdruckgleichung
b_{iDR}	[μ m]	Breite der Linien in Druckrichtung
b_{qDR}	[μ m]	Breite der Linien quer zur Druckrichtung
B_T	[K]	Thermistorkonstante
c	[μ m]	Faktor zur Berechnung der Breite eines gedruckten Punktes
C	[F]	Kapazität
d	[mm]	Schichtdicke
d_d	[mm]	Dicke des Dielektrikums
E_W	[J/dot]	Wärmeenergie pro Heizelement
F	[-]	Korrekturfaktor spezifischer Widerstand nach van der Pauw
i	[-]	Zählvariable
I	[A]	Strom
I_{12}	[A]	Strom zwischen den Kontakten 1 und 2

I_{DS}	[A]	Strom zwischen Drain- und Source-Elektrode
I_{Off}	[A]	Off-Strom
I_{On}	[A]	On-Strom
L	[mm]	Kanallänge
l_i	[mm]	Länge des Leiters i
m	[-]	Anzahl der Druckpunkte
n	[-]	Anzahl der Leiter
P	[mmHg]	Dampfdruck
P_E	[W/dot]	verbrauchte elektrische Leistung eines Heizelements
R_{AV}	[Ω]	elektrischer Widerstand eines Heizelements
R_i	[Ω]	Widerstand des Leiters i
R_r	[Ω]	Quotient aus den beiden Widerständen $R_{12,34}$ und $R_{23,41}$
R_T	[Ω]	Widerstand des Thermistors
R_0	[Ω]	Widerstand aus Messaufbau und Kontakt
R_1	[Ω]	Parallelwiderstand
$R_{12,34}$	[Ω]	Berechneter Widerstand für die Messgeometrie 12,34
$R_{23,41}$	[Ω]	Berechneter Widerstand für die Messgeometrie 23,41
R_{25}	[Ω]	Widerstand des Thermistors bei 25°C
T	[K]	Temperatur
t_H	[s]	Heizzeit
T_T	[°C]	Temperatur des Trägermaterials im Druckkopf
V	[V]	Spannung
V_{DS}	[V]	Spannung zwischen Drain- und Source-Elektrode
V_{GS}	[V]	Spannung zwischen Gate- und Source-Elektrode
V_H	[V]	Versorgungsspannung des Druckkopfs
V_L	[V]	Spannungsabfall an Treiberelektronik des Druckkopfs
V_{th}	[V]	Schwellspannung
V_{34}	[V]	Spannung zwischen den Kontakten 3 und 4
W	[mm]	Kanalweite
y	[μ m]	Abmessung eines gedruckten Punktes
Z	[Ω]	Impedanz

Abkürzungen

ac	Acetat
acac	Acetylacetonat
ALD	atomic layer deposition (Atomlagenabscheidung)
AM-Display	Aktiv-Matrix-Display
APCVD	atmospheric pressure CVD (Atmosphärendruck-CVD)
at%	Prozentualer Mengenanteil eines Elements, gezählt in Atomen
ATR	attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
AZO	Aluminium-Zink-Oxid
CVD	chemical vapour deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
dpi	dots per inch (Druckpunkte pro inch)
FGDW	flow-guided direct write (strömungsgeführtes direktes Schreiben)
hfac	Hexafluoracetylacetonat
IGZO	Indium-Gallium-Zink-Oxid
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
ITO	indium tin oxide (Indium-Zinn-Oxid)
IZO	Indium-Zink-Oxid
LCD	liquid crystal display (Flüssigkristallanzeige)
LCVD	laser CVD (laserunterstützte CVD)
LGDW	laser-guided direct-write (lasergeführtes direktes Schreiben)
LIFT	laser-induced forward transfer
LITI	laser-induced thermal imaging
LTPS	low-temperature polycrystalline silicon
MAPLE-DW	matrix-assisted pulsed-laser evaporation direct write
MBE	molecular beam epitaxy (Molekularstrahlepitaxie)
MOCVD	metal-organic CVD (metallorganische CVD)
OLED	organic light emitting diode
PE	Polyethylen
PECVD	plasma-enhanced CVD (plasmaverstärkte CVD)
PEN	Polyethylennaphthalat
PET	Polyethylenterephthalat
PI	Polyimid

PLD	pulsed laser deposition (Laserstrahlverdampfen)
PP	Polypropylen
PVD	physical vapour deposition (physikalische Gasphasenabscheidung)
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	radio-frequency
TCO	transparent conductive oxides (transparente, leitfähige Oxide)
tfac	Trifluoracetylacetonat
TFT	thin film transistor (Dünnschichttransistor)
TGA	thermogravimetrischer Analyse
tmhd	2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato
UV	Ultraviolett
wt%	Gewichtsprozent
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
XRD	X-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)
ZTO	zinc tin oxide (Zink-Zinn-Oxid)

1. Einleitung und Zielsetzung

Dünne, strukturierte Schichten aus Metalloxiden sind für Anwendungen in elektronischen Bauteilen aufgrund ihrer hohen elektrischen Leistungsfähigkeit, Langzeitstabilität und Transparenz sehr interessant. So sind diese in Transistoren zur Ansteuerung der Bildpunkte in modernen Displays ein häufig verwendetes Material und können dabei die Funktionen eines Leiters, Halbleiters oder Dielektrikums übernehmen. Den Markt dominiert bisher die siliziumbasierte Elektronik. Aufgrund der steigenden elektrischen Anforderungen durch eine immer höhere Dichte an Bildpunkten und höhere Bildwiederholfrequenzen sowie den höheren zu schaltenden Strömen für Displays auf Basis von organischen Leuchtdioden werden zunehmend leistungsfähigere Materialien benötigt [Kamiya 2010]. Diese Anforderungen können Metalloxide erfüllen und durch ihre Transparenz für Licht zusätzlich direkt im Display eingesetzt werden, ohne die Hintergrundbeleuchtung stark abzuschatten [Fortunato 2012, Jeong 2011]. Langfristiges Ziel ist die Herstellung transparenter und biegsamer Displays [Park 2012].

Der Stand der Technik für die Herstellung von hochwertigen dünnen Schichten aus Metalloxiden sind die physikalische und chemische Gasphasenabscheidung. Je nach Verfahrensvariante werden aufwendige Anlagen, Vakuum, Schutzgasatmosphäre und nachträgliche Strukturierungsschritte benötigt, was die Herstellung aufwendig gestaltet [Forrest 2004, Fortunato 2012, Willmann 2012]. Die Geschwindigkeit der Bauteilherstellung ist gering und der Verlust des eingesetzten Materials hoch. Dies hebt die Produktionskosten an.

Verschiedene alternative Methoden aus dem Bereich der Druck- und Beschichtungstechnik sind aktuell Gegenstand der Forschung zur Herstellung von Schichten aus Metalloxiden. Sie bieten die Vorteile, dass sie an Umgebungsatmosphäre durchgeführt werden können und vor allem bei den Druckverfahren ein Aufbringen und Strukturieren der Schicht in einem Arbeitsschritt erfolgen kann [Fortunato 2012, Willmann 2012]. Die Druckverfahren basieren vor allem auf einer Prozessierung aus Lösung. Durch die Verwendung von Lösungsmitteln ergibt sich jedoch eine Reihe von Nachteilen: So müssen zum Lösen und Benetzen geeignete Lösungsmittel und Substrate gefunden sowie gleichzeitig die Beständigkeit der Maschinenbestandteile, vor allem der Druckform, sichergestellt werden [Bornemann 2011, Theopold 2014].

Der Thermosublimationsdruck wird nur in Einzelfällen im funktionalen Drucken eingesetzt; seine Anwendung zum Drucken von Metalloxiden ist bisher nicht bekannt. Dabei ist er dafür durchaus interessant, da er die verschiedenen Vorteile der Gasphasenabscheidung und

Drucktechnik zu einer Methode verbindet. Abstrakt betrachtet handelt es sich beim Thermosublimationsdruck um ein Aufdampfen unter Umgebungsbedingungen mit einer digitalen Strukturierung der herzustellenden Schicht. Somit entfallen bekannte Probleme bei der Schichtbildung in Druckverfahren, die durch das Verdampfen des Lösemittels hervorgerufen werden [Bornemann 2014, Stahl 2013].

Ziel dieser Arbeit ist, den Thermosublimationsdruck zur Herstellung von funktionalen Schichten aus Metalloxiden einzusetzen. Dazu müssen die Anforderungen an das Verfahren und die eingesetzten Materialien definiert werden. Darauf aufbauend sind geeignete Materialien auszuwählen und ein Druckprozess zu entwickeln, um Metalloxide mit hoher elektrischer Leistungsfähigkeit für elektrische Anwendungen strukturiert auf ein Substrat aufbringen zu können. Hierbei sind vor allem metallorganische Präkursoren aus der chemischen Gasphasenabscheidung von Interesse, da diese sublimierbar sind und durch Zersetzung zu Metalloxiden umgewandelt werden können. Mit diesen sollen die elektrischen Funktionen eines Leiters, Halbleiters und Dielektrikums realisiert werden. Zusätzlich gilt es, die Vorgänge im Druckprozess genauer zu untersuchen, um den Einfluss der verschiedenen Prozessparameter zu ermitteln. Daraus können dann Richtlinien zur Nutzung des Prozesses für bestimmte Anwendungen, wie das Drucken möglichst schmaler Linien, abgeleitet werden.

Zuerst erfolgt in Kapitel 2 eine Bestandaufnahme der Grundlagen der Thermodruckverfahren mit einem besonderen Augenmerk auf den Thermosublimationsdruck. Dabei werden auch die verwendeten Druckköpfe, Farbbänder und Farbmittel betrachtet. Ebenso werden Metalloxide eingeführt, ihre Anwendung für Schichten mit elektrischer Funktion erläutert, sowie neben den etablierten auch die alternativen Herstellungsverfahren für Schichten aus diesen vorgestellt. Dabei sind vor allem die in der chemischen Gasphasenabscheidung eingesetzten Präkursoren von Interesse. Abschließend wird untersucht, inwieweit der Thermosublimationsdruck bisher allgemein für das funktionale Drucken und dabei speziell für die Herstellung von Metalloxiden eingesetzt wurde.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsverfahren und dabei eingesetzten Geräte und Messvorschriften werden in Kapitel 3 vorgestellt.

Aufbauend auf der Analyse einer schon existierenden Machbarkeitsstudie und eigenen Vorversuchen werden in Kapitel 4 der Versuchsaufbau, die ausgewählten Materialien und die Versuchsdurchführung beschrieben.

Für alle drei für einen Dünnschichttransistor nötigen elektrischen Funktionen werden im Rahmen dieser Arbeit Schichten realisiert. Die Herstellung und Charakterisierung dieser Leiter, Halbleiter und Dielektrika wird in Kapitel 5 vorgestellt.

In Kapitel 6 erfolgt die Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Prozessparameter beim Thermosublimationsdruck von metallorganischen Präkursoren auf die gedruckte Schicht. Dabei werden die laterale Abmessung von gedruckten Strukturen, vor allem Linien, sowie die Zersetzung des Präkursors während des Druckvorgangs untersucht.

Abschließend gibt Kapitel 7 eine Zusammenfassung und einen Ausblick.

2. Grundlagen

Zuerst werden die Grundlagen des Thermodrucks in Kapitel 2.1 beschrieben. Dazu gehören die verschiedenen Thermodruckverfahren, zu denen der Thermosublimationsdruck gehört, sowie die dabei eingesetzten Druckköpfe und Farbbänder.

Metalloxide und deren Anwendungsmöglichkeiten als elektrisch funktionale Schichten werden in Kapitel 2.2 vorgestellt. Die etablierten und alternativ angewandten Herstellungsverfahren für Metalloxidschichten werden dort erläutert. Die dabei zum Teil verwendeten Präkursoren für Metalloxide werden anschließend vorgestellt. Dabei wird im Speziellen auf die Anforderungen an sublimierbare Präkursoren in der chemischen Gasphasenabscheidung und die Bestimmung ihrer Flüchtigkeit eingegangen.

Neben der Anwendung für das grafische Drucken existieren in der Literatur Anwendungen des Thermosublimationsdrucks und ähnlicher Verfahren für das funktionale Drucken. Diese werden in Kapitel 2.3 erläutert und vom Inhalt dieser Arbeit abgegrenzt.

2.1 Thermodruck

Unter dem Überbegriff Thermodruck werden verschiedene Druckverfahren, zu denen der Thermosublimationsdruck gehört, gezählt. Die Thermodruckverfahren sind den digitalen Druckverfahren zuzuordnen, bei denen von einem Druck zum nächsten unterschiedliche Druckbilder erzeugt werden können und somit schon eine Auflage von nur einem Druckexemplar wirtschaftlich ist [Dörsam 2013].

Der Thermodruck lässt sich in drei Verfahren unterteilen (siehe Abbildung 2.1), die alle das Erzeugen des Druckbildes durch Wärmeeinwirkung gemein haben [Beier 2000]. Das einfachste Verfahren ist der Thermodirektdruck (Kapitel 2.1.1). Daneben existieren die beiden einander ähnlichen Verfahren Thermotransferdruck (Kapitel 2.1.2) und Thermosublimationsdruck (Kapitel 2.1.3). Beide übertragen eine auf einem Farbband befindliche Farbe auf ein Substrat. Der Prozess der Farbübertragung verläuft jedoch unterschiedlich und es sind verschiedene Druckergebnisse als auch Anwendungen möglich.

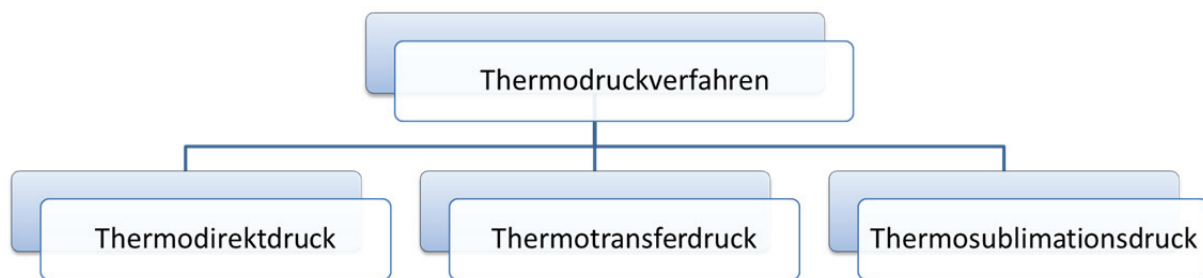


Abbildung 2.1: Die Einteilung der Thermodruckverfahren in drei Verfahren nach [Beier 2000].

Die unter ähnlichen Begriffen geführten und technisch verwandten Textildruckverfahren werden in Kapitel 2.1.4 kurz erläutert und dort von den hier behandelten Thermodruckverfahren abgegrenzt.

Anschließend werden die Ausführungsmöglichkeiten von Druckköpfen für Thermodrucker erläutert (Kapitel 2.1.5). Die dabei eingesetzten Farbbänder und die darauf befindlichen Farbschichten werden abschließend vorgestellt (Kapitel 2.1.6 und 2.1.7).

2.1.1 Thermodirektdruck

Der Thermodirektdruck ist ein älteres, aber immer noch häufig angewandtes Druckverfahren mit einigen Verfahrensvarianten [Gregory 1991]. Dabei wird ein Spezialpapier, ein sogenanntes Thermopapier, im direkten Kontakt mit dem Druckkopf durch diesen mit Wärme beaufschlagt. Dadurch verfärbt sich eine wärmeempfindliche (thermoaktive) Schicht im Papier und erzeugt somit das Druckbild. Eine schematische Darstellung des Druckvorgangs und der beteiligten Komponenten ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Es kann eine Farbe, sowie Abstufungen in der Helligkeit dieser Farbe erzeugt werden. Die zur Verfärbung notwendigen Temperaturen liegen je nach Papiertyp im Bereich von 70 bis 150°C. Durch Variation der Temperatur kann die Abstufung der Helligkeit erreicht werden, wobei dies in der Praxis kaum Anwendung findet. Die Farbe wird durch die thermoaktive Schicht im Papier bestimmt. Die verfärbte Schicht ist empfindlich gegen Wärme, Feuchtigkeit und chemische Einflüsse wie Fette und Säuren, wodurch sich die beim Druck erreichte Farbdichte langsam wieder verringert [Dörsam 2013].

Es gibt auch Systeme zum mehrfarbigen Druck per Thermodirektdruck [Kasper 2002]. So können mehrere Farbschichten in einem Thermopapier enthalten sein, die auf unterschiedlich hohe Temperaturen reagieren. In einem ersten Druckdurchgang wird mit einer niedrigen Temperatur gedruckt und dadurch die Farbe mit der niedrigsten Reaktionstemperatur aktiviert. Bei einer Systemvariante wird die nicht aktivierte Farbe dieser Schicht dann durch

ultraviolette (UV) Strahlung einer bestimmten Wellenlänge zersetzt. Anschließend kann die nächste Farbschicht mit einer höheren Temperatur gedruckt werden. Deren nicht aktivierte Farbe kann wiederum bei Bestrahlung mit UV-Licht einer anderen Wellenlänge zersetzt werden und danach eine dritte Farbschicht bei einer noch höheren Temperatur gedruckt werden. Eine andere Variante unterlässt diesen Zersetzungsschritt. Beim Drucken in der Temperatur der zweiten Farbschicht wird dann die erste Farbschicht in ihrer höchsten Farbdichte mit aktiviert. Erst die beiden Farben übereinander ergeben durch ihre addierte Farbreflexion die gewünschte Farbe. Bei einer dritten Variante wird beim Drucken in der für die zweite Farbe nötigen Temperatur gleichzeitig eine Chemikalie aktiviert, welche die erste Farbschicht an dieser Stelle wieder zersetzt.

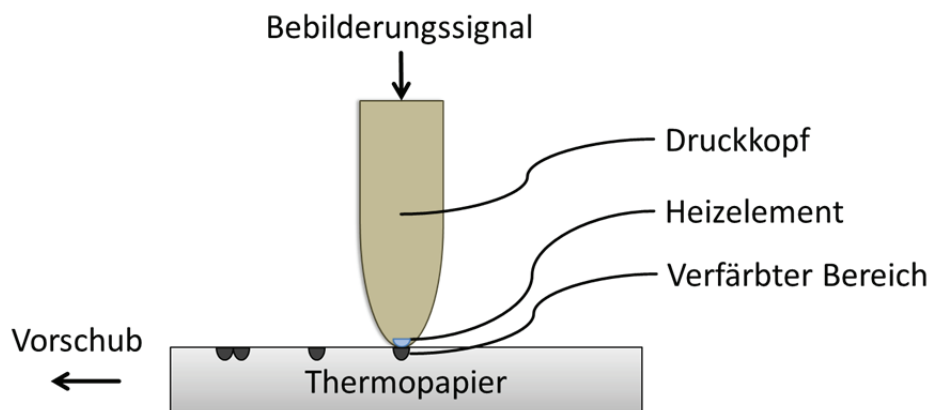


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Druckvorgangs beim Thermodirektdruck und die dabei wichtigen Bauteile Druckkopf und Thermopapier (in Anlehnung an [Beier 2000]). Das Heizelement wird durch die Vorgabe eines Bebilderungssignals angesteuert, erzeugt Wärme und verfärbt dadurch die thermoaktive Schicht im Thermopapier. Letzteres bewegt sich relativ zum Druckkopf.

Bekannt ist der Thermodirektdruck aus Faxgeräten, Etiketten- und Barcodedruckern, Ticketautomaten für Fahrkarten, Parkscheine und Ähnliches, sowie Druckern für Zahlungsbelege wie Kontoauszüge und Quittungen. Es sind fast ausschließlich einfarbige Anwendungen zu finden. [Beier 2000, Dörsam 2013]

2.1.2 Thermotransferdruck

Der Thermotransferdruck (englisch: thermal mass transfer) nutzt ein Farbband mit einer darauf befindlichen, festen Farbschicht [Beier 2000]. Eine schematische Darstellung des Druckvorgangs und der beteiligten Komponenten ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Das Farbband wird am Druckkopf vorbei geführt. Die Heizelemente werden durch die Vorgabe eines Bebilderungssignals angesteuert und erzeugen Wärme. Dadurch schmilzt die

Farbschicht auf dem Farbband, wird im direkten Kontakt auf das Substrat übertragen und wird dort wieder fest. Farbband und Substrat bewegen sich relativ zum Druckkopf.

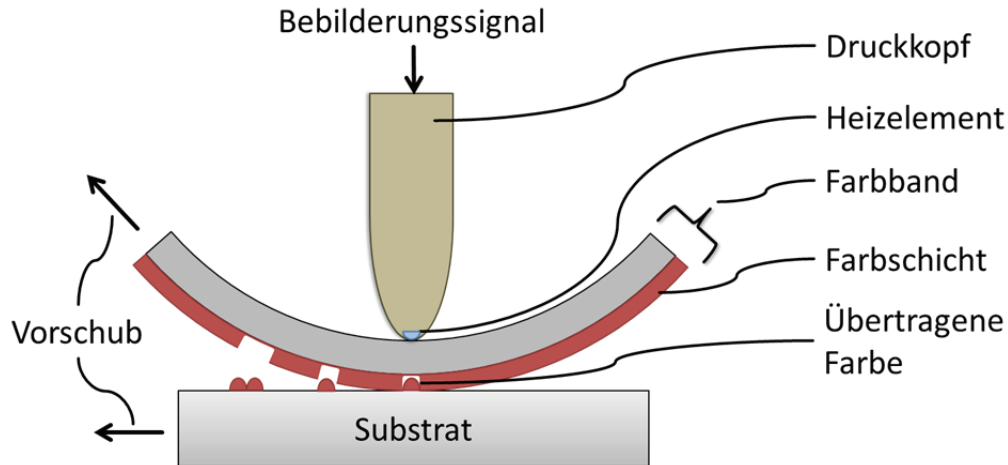


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Druckvorgangs beim Thermotransferdruck und die dabei wichtigen Bauteile Druckkopf, Farbband und Substrat (in Anlehnung an [Beier 2000]).

Die für das Verflüssigen der Farbschicht nötige Temperatur liegt typischerweise bei 150 bis 200°C [Dörsam 2013]. Die Farbschicht wird immer in der auf dem Farbband vorliegenden Dicke übertragen. Durch unterschiedliche Drucktemperaturen kann die Größe der gedruckten Punkte und damit durch Amplitudenmodulation ein Tonwert einer Farbe dargestellt werden. Die Farbdichte der übertragenen Schicht bleibt auf der mikroskopischen Skala gleich und es können daher durch Rasterung Halbtöne für das in ausreichendem Abstand befindliche menschliche Auge simuliert werden [Beier 2000].

Um ein mehrfarbiges Druckbild zu erzeugen, bestehen zwei Möglichkeiten [Beier 2000]. Es können mehrere Druckeinheiten verwendet werden, die jeweils ein Farbband einer Farbe verwenden. Dies führt zu einem höheren Gerätepreis, aber auch zu einer hohen Produktionsgeschwindigkeit. Die günstigere Lösung verwendet einen Druckkopf, an dem die verschiedenen Druckfarben nacheinander vorbeigeführt werden. Dies wird entweder durch ein Farbband mit wechselnden Farbbereichen realisiert oder es wird ein Spender für Zuschnitte von Farbbändern verschiedener Farben eingesetzt und diese Zuschnitte dann zum Druckkopf befördert. Bei Verwendung eines Druckkopfs muss dann das Substrat mehrmals unter diesem hindurchgeführt werden, um nacheinander die verschiedenen Farben aufzubringen. Dies verringert die Produktionsgeschwindigkeit.

Der Thermotransferdruck hat bestimmte Eigenheiten [Beier 2000, Bradbury 2000]. Er bietet eine höhere Langzeitstabilität der Druckprodukte als der Thermodirektdruck. Dadurch, dass nur Punkte mit konstanter Farbdichte gedruckt werden können, ist die Wiedergabe von

Farbbildern mit diesem Verfahren eingeschränkt. Er wird vor allem für die Herstellung von Barcodes und einfarbigen Beschriftungen eingesetzt. So können auch bei Druckprodukten aus konventionellen Verfahren, die keine Variation von einem zum nächsten Druckprodukt zulassen, noch wechselnde Informationen digital aufgebracht werden. Dies wird zum Beispiel für das Aufdrucken von Chargennummern und Verfallsdaten bei der Verpackung von Medizinprodukten eingesetzt. Als Substrat kann nahezu jedes Material eingesetzt werden, auf dem die flüssigen Farben benetzen. Vor allem können nahezu alle Arten von Papier eingesetzt werden. Die übertragene Farbe befindet sich hauptsächlich auf dem Substrat, was dem Druckprodukt eine wachsartige Oberfläche und den Nachteil einer gewissen Empfindlichkeit gegen mechanische Einflüsse verleiht.

2.1.3 Thermosublimationsdruck

Beim Thermosublimationsdruck ist die Anordnung aus Farbband und Druckkopf dem Thermotransferdruck gleich, jedoch wird die Farbe beim Drucken nicht verflüssigt sondern sublimiert [Beier 2000]. Der Druckvorgang und das Zusammenspiel der beteiligten Elemente werden in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Heizelemente werden durch die Vorgabe eines Bebilderungssignals angesteuert und erzeugen Wärme, durch welche die Farbe in der Farbschicht sublimiert. Diese Farbe dringt dann in die Diffusionsschicht des Substrats ein und desublimiert dort.

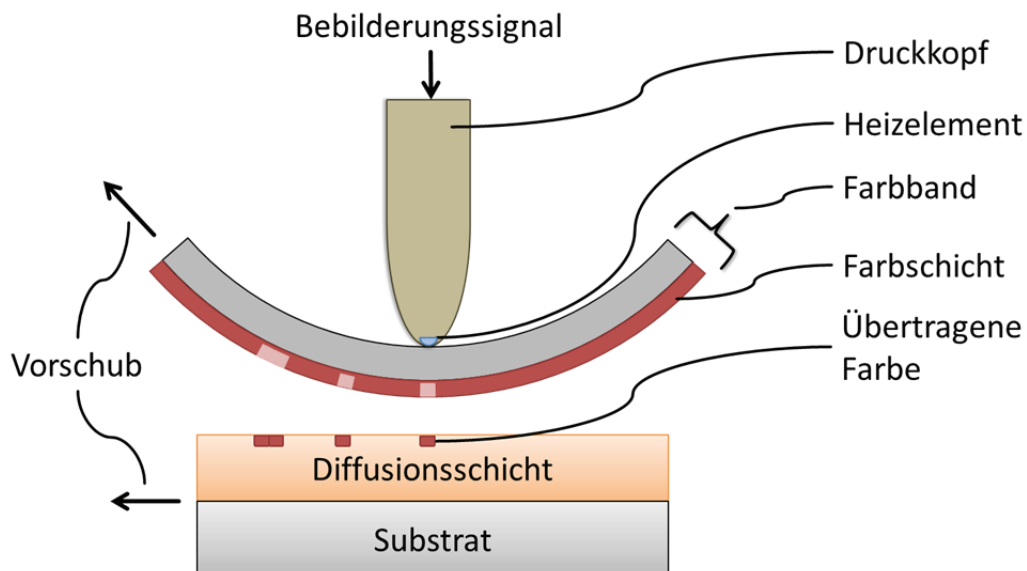


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Druckvorgangs beim Thermosublimationsdruck und die dabei wichtigen Bauteile Druckkopf, Farbband und Substrat (in Anlehnung an [Beier 2000]).

Der Begriff der Sublimation bezeichnet einen direkten Übergang von der festen in die gasförmige Phase [Meschede 2010]. Sie findet unterhalb des Tripelpunktes im Phasendiagramm eines Stoffes statt, in dem es bei niedrigen Drücken und Temperaturen keine flüssige Phase gibt. Der umgekehrte Phasenübergang von der flüssigen in die feste Phase wird als Desublimation, oft auch als Resublimation, bezeichnet. In Abbildung 2.5 ist ein schematisches Phasendiagramm dargestellt, das den Phasenübergang Sublimation durch Temperaturerhöhung bei konstantem Druck zeigt, wie er für den Thermosublimationsdruck zutrifft.

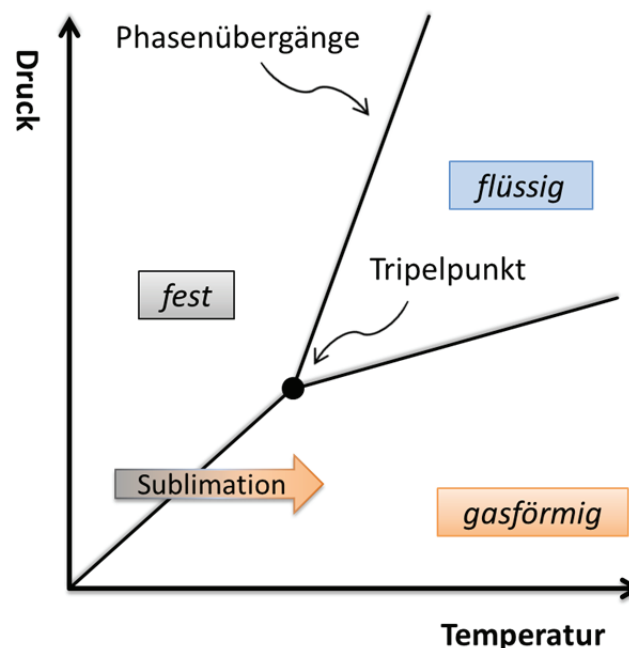


Abbildung 2.5: Schematisches Phasendiagramm eines fiktiven Stoffes, das dessen Aggregatzustände in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zeigt. Zu erkennen sind die Phasenübergänge als Grenze zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen, der Tripelpunkt und die Zustandsänderung Sublimation durch eine Temperaturerhöhung bei konstantem Druck. Vereinfachte Darstellung in Anlehnung an [Meschede 2010].

Durch die punktuelle Wärmezufuhr des Druckkopfes sublimiert die Farbe vom Farbband und desublimiert anschließend wieder auf dem Substrat. Der Farbübertrag an sich beruht dabei auf Diffusionseffekten [Bradbury 2000]. Für das Druckverfahren Thermosublimationsdruck wird daher im Englischen die präzise Bezeichnung „Dye Diffusion Thermal Transfer“ verwendet. Die sublimierten Farbmoleküle diffundieren in die umgebende Atmosphäre und sind dabei bestrebt, eine gleichmäßige Durchmischung zu erreichen. Dabei erreichen sie das im direkten Kontakt oder sehr kleinem Abstand befindliche Substrat. Typischerweise werden mit einer sogenannten Diffusionsschicht beschichtete Papiere verwendet. In diese Diffusionsschicht dringen die Farbmoleküle ein, kühlen durch Wärmeabgabe ab und werden wieder in den

festen Phasenzustand überführt; sie desublimieren. Sie sind dadurch sehr fest und fein verteilt in der Diffusionsschicht gebunden. Als Diffusionsschicht werden durchsichtige Polymerschichten von typischerweise 10 µm Dicke auf das Papier aufgebracht, die zusätzliche Additive enthalten können, um beispielsweise die UV-Beständigkeit zu erhöhen [Bradbury 2000]. Auch auf geschlossenen Oberflächen können die Farbmoleküle auftreten und durch die Abkühlung auf der Oberfläche wieder fest werden [Kasper 2002]. Zusätzlich kann auf der Diffusionsschicht noch eine Trennschicht aufgebracht oder ein Trennmittel in die Diffusionsschicht eingearbeitet werden [Bradbury 2000]. In Druckern, in denen Substrat und Farbband beim Drucken in Kontakt sind, wird diese benötigt, um ein Zusammenkleben der beiden zu verhindern und damit ein leichtes Ablösen nach dem Druckvorgang zu ermöglichen. Als Trennmittel werden fluorhaltige Verbindungen, Silikone oder Wachs verwendet.

Es existiert auch eine Beschreibung des Farbübertrags beim Thermosublimationsdruck, nach der keine Sublimation der Farbe stattfindet. Vielmehr würde die Farbe lediglich geschmolzen und dann durch eine Diffusion in die Diffusionsschicht des Substrats übertragen [Hann 1993]. Der Hauptunterschied liegt damit darin, dass die Farbe nur flüssig wird und nicht sublimiert. Ein Farbübertrag ist dann aber nur im direkten Kontakt zwischen Farbband und Substrat möglich und dies wird in der zitierten Arbeit auch vorausgesetzt. Eine Sublimation wird nicht ausgeschlossen, aber es wird erläutert, dass die Diffusion der vorherrschende Übertragungsmechanismus sei. Im Gegensatz dazu kann auch ein Abstand zwischen Farbband und Substrat bestehen und es wird von einem Sublimieren der Farbe gesprochen [Beier 2000]. Es ist davon auszugehen, dass beide Übertragungsmechanismen existieren und je nach Hersteller des Druckers, dem Aufbau des Druckspalts und den für den Druckertyp vorgeschriebenen Farbbändern einer der beiden Mechanismen dominiert. Das Ergebnis des Druckvorgangs ist mit einer durch Diffusion in das Substrat eingedrungenen und fein verteilten Farbe das Gleiche.

Die zum Sublimieren der Farbe notwendigen Temperaturen liegen typischerweise im Bereich von 300 bis 400°C [Gregory 2003]. Durch Variation der Temperatur kann die übertragene Farbmenge und damit der Tonwert eingestellt werden. In erster Näherung bleibt die Größe des Druckpunktes dabei konstant. Durch den wählbaren Tonwert können sehr feine Abstufungen einer Farbe ohne eine Rasterung (sog. echte Halbtöne) gedruckt werden und es sind fast fotorealistische Bildwiedergaben möglich [Beier 2000]. Zusätzlich ist die Farbdichte der verwendeten Farben sehr hoch [Gregory 2003].

Der Prozessablauf zum mehrfarbigen Drucken ist hier der gleiche wie beim Thermotransferdruck (Kapitel 2.1.2).

Der Thermosublimationsdruck wird vor allem für den Ausdruck kleiner Mengen hochwertiger Farbbilder, von Fotos bis hin zu Postern und Plakaten und zum Bedrucken von Plastikkarten eingesetzt. Es existieren auch sogenannte Proofsysteme, digitale Probedruckmaschinen zum Überprüfen von Druckdaten für konventionelle Druckverfahren, die den Thermotransferdruck nutzen [Beier 2000].

Im Allgemeinen nimmt die Bedeutung des Thermosublimationsdrucks ab, da für die zuvor genannten Anwendungen zunehmend Inkjet-Drucker eingesetzt werden. Die Drucker und Tinten sind dort im Allgemeinen günstiger, vielseitiger einsetzbar und die Druckgeschwindigkeit ist größer [Gregory 2003]. Bedeutende Nachteile des Thermosublimationsdrucks sind auch die benötigten speziellen Substrate und der Fakt, dass nur ein Bruchteil der Farbe auf dem Farbband genutzt wird [Kasper 2002].

2.1.4 Thermosublimations- und Thermotransferdruck für Textilien

Da unter den Namen Thermotransferdruck und Thermosublimationsdruck auch Druckverfahren im Textildruck geführt werden, die teilweise von den vorherigen Erläuterungen in den Kapiteln 2.1.2 und 2.1.3 abweichen, sollen diese hier kurz erläutert und differenziert werden.

Im Textildruck ist es üblich, ein Druckbild strukturiert und spiegelverkehrt auf ein Farbband, meist aus Papier, aufzubringen und von dort das gesamte Bild in einem Arbeitsschritt unter Einwirkung von Wärme und Druck auf das Substrat zu übertragen [Afara 2012, Miles 2003]. Die Strukturierung des Druckbildes erfolgt damit schon bei der Herstellung des Farbbands. Zum Aufbringen auf das Farbband können nahezu alle Druckverfahren eingesetzt werden, verbreitet sind heute vor allem Tief-, Sieb-, und Inkjetdruck. Der Farbübertrag erfolgt dann unter Druck und Wärmezufuhr auf einer größeren Fläche, unabhängig vom Druckbild. Dazu werden beheizte Platten oder Zylinder eingesetzt. Die dabei eingesetzten Farben sind schmelz- oder sublimierbar und werden beim Übertrag auf das Substrat dementsprechend in den Aggregatzustand flüssig oder gasförmig versetzt [Miles 2003]. Letztere haben den Vorteil, dass sie sehr tief in das Textil eindringen und damit eine höhere Haltbarkeit und Abriebbeständigkeit aufweisen als Schmelzfarben.

Bei der Übertragung besteht zwar ein Kontakt zwischen dem Farbband und dem Substrat, durch die raue Oberfläche des Papiers und Textils muss die Farbe beim Übertragen aber trotzdem eine Distanz von wenigen μm bis einigen hundert μm überwinden [Miles 2003]. Dies gelingt mit sublimierbaren Farben sehr gut. Eine schmelzende Farbe wird nur an den Stellen des direkten Kontakts übertragen und eignet sich daher für glatte Materialien.



Abbildung 2.6: Farbband und Substrat nach dem Farbübertrag im Thermosublimationsdruck von Textilien [Afara 2012].

Wenn sublimierbare Farben verwendet werden und der Übertrag des spiegelverkehrten Bildes in einem Transferprozess unter Druck und Wärme erfolgt, wird der Begriff des Thermosublimationstransferdrucks (englisch: sublimation transfer printing) verwendet [Afara 2012, Miles 2003].

Die Verfahren sind den zuvor vorgestellten somit ähnlich, im Detail aber deutlich zu unterscheiden. Auch die in den beiden folgenden Kapiteln vorgestellten Druckköpfe und Farbbänder sind für den Textildruck so nicht einsetzbar. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird nur das digitale Druckverfahren Thermosublimationsdruck, wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, verwendet.

2.1.5 Aufbau eines Druckkopfes für Thermodruckverfahren

Für alle drei Verfahrensvarianten des Thermodrucks kann prinzipiell der gleiche Druckkopf verwendet werden. Lediglich die notwendige Temperatur unterscheidet sich bei den Verfahren.

Es gibt hauptsächlich drei verschiedene Techniken, wie ein Druckkopf für ein Thermodruckverfahren (auch Thermodruckkopf genannt) aufgebaut sein kann. Diese sind die Silizium-Mesa-Technologie, die Dick- und die Dünnschichttechnologie [Winkelmann 2003]. Deren Aufbau, Eigenschaften sowie verschiedene Vor- und Nachteile werden im Folgenden vorgestellt.

Bei der Silizium-Mesa-Technologie ist pro Druckpunkt ein Paar aus Transistor und Widerstandsheizelement tafelförmig (spanisch: Mesa) auf einem Siliziumchip angeordnet

[Winkelmann 2003]. Zwischen den benachbarten Druckpunkten befindet sich Luft als Isolator. Nach Vorgabe eines Steuersignals schaltet der Transistor den Strom für das Heizelement. Es sind nur geringe Heiztemperaturen von bis zu 200°C realisierbar, da sich der Transistor der Ansteuerelektronik in der direkten Nähe zum Heizelement befindet und höheren Temperaturen nicht standhält. Diese Technologie ist heute nicht mehr auf dem Markt zu finden.

Bei der Dick- wie auch der Dünnschichttechnologie sind im Bereich des Druckkopfes, der Kontakt zum Substrat oder Materialband hat, nur Widerstandsheizelemente untergebracht [Winkelmann 2003]. Die Ansteuerelektronik sitzt in beiden Fällen an einer von den Heizelementen und damit der Wärmequelle einige Millimeter entfernten Stelle im Druckkopf und ist daher in gewissem Umfang vor der Prozesswärme geschützt. Im Falle der Dickschichttechnologie werden nur Elektroden und ein Widerstandsheizelement von mehreren 10 µm Dicke auf einem Trägermaterial aufgebracht. Bei der Dünnschichttechnologie ist ein sehr dünnes Widerstandsheizelement über einer thermischen Isolation aufgebracht und wird wiederum von einer Schutzschicht vor der mechanischen Beanspruchung durch das Thermopapier oder das Materialband geschützt. Bei der Dickschichttechnologie wird meist auf eine Schutzschicht über dem Heizelement verzichtet, da hier ein Abrieb während der Nutzung nur geringfügige Auswirkungen hat. In Abbildung 2.7 sind Querschnitte durch Druckköpfe in Dick- sowie Dünnschichttechnologie inklusive der hier vorgestellten Schichten schematisch dargestellt. Abbildung 2.8 zeigt die laterale Anordnung von Heizelementen in einem auf der Dünnschichttechnologie basierenden Druckkopf.

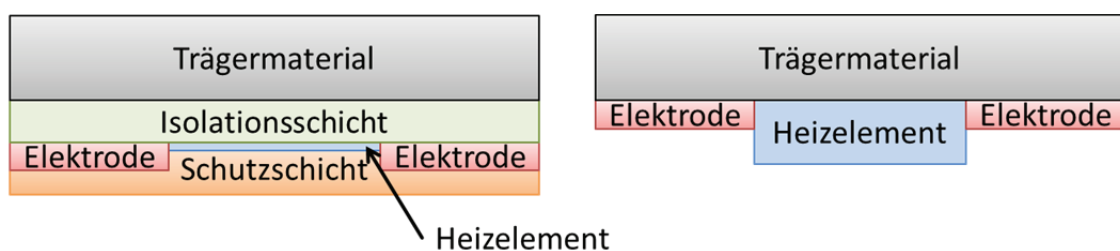


Abbildung 2.7: Schematische Darstellungen eines in Dünnschichttechnologie (links), sowie in Dickschichttechnologie (rechts) aufgebauten Druckkopfs (in Anlehnung an [KYOCERA 2014b, Winkelmann 2003]). Dargestellt ist hier die Schnittansicht quer durch einen Druckkopf. Zu erkennen sind das Trägermaterial, eine darauf aufgebrachte Isolationsschicht (nur im Falle der Dünnschichttechnologie), das Heizelement mit den beiden Elektroden und der darauf befindlichen Schutzschicht (nur im Falle der Dünnschichttechnologie). Ein aufzuheizendes Farbband würde Kontakt zur Schutzschicht (links) bzw. direkt zum Heizelement (rechts) haben.

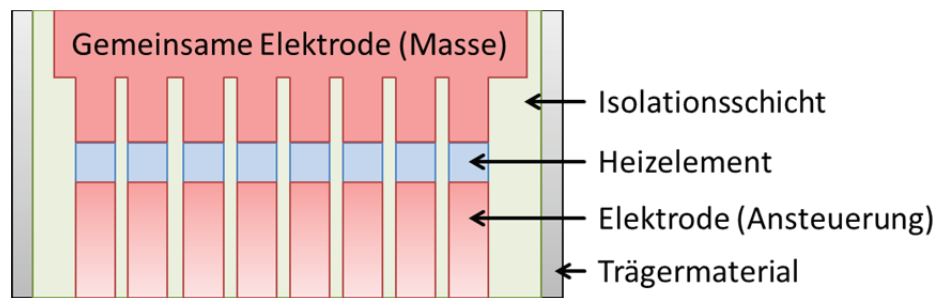


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung auf die Reihe der Heizelemente eines in Dünnschichttechnologie aufgebauten Druckkopfs (in Anlehnung an [KYOCERA 2014b, Winkelmann 2003]). Zu erkennen sind die nebeneinander angeordneten Heizelemente mit der zuführenden Elektrode von der Ansteuerelektronik und der ableitenden Elektrode, welche in eine Masse zusammengeführt wird. Die Farbkodierungen entsprechen Abbildung 2.7. Die Schutzschicht ist hier nicht dargestellt.

Im Falle der Dünnschichttechnologie werden als Materialien für die Heizelemente Materialien wie CrSiO, TaN oder HfN mit einem hohen elektrischen Widerstand, der möglichst unabhängig von der Temperatur ist, eingesetzt [Wahl 2000, Winkelmann 2003]. Die Schutzschicht besteht meist aus SiO₂, SiC, Si₃N₄ oder Ta₂O₅. Als Isolationsschicht werden Glas oder Al₂O₃ eingesetzt. Zur Herstellung werden meist vollflächige Schichten der benötigten Materialien auf das Trägermaterial aus Aluminium aufgebracht und in einem anschließenden fotolithografischen Prozess strukturiert.

Die Dickschichttechnologie bietet nur eine eingeschränkte Auflösung und ist aufgrund der großen Masse des Heizelements thermisch träge [KYOCERA 2014a, Winkelmann 2003]. Dies schränkt wiederum die Druckgeschwindigkeit ein. Per Dünnschichttechnologie aufgebaute Heizelemente weisen diese Nachteile nicht auf und erlauben hohe Druckgeschwindigkeiten, eine hohe Auflösung und Heiztemperaturen bis zu 550°C.

Zusätzlich gibt es die Variante des „resistive ribbon thermal transfer printing“, bei dem die Widerstandselemente zur Erzeugung der Wärme in das Farbband integriert sind [Pennington 1985, Winkelmann 2003]. Dies wird mit einem Widerstandsfarbband (englisch: resistive ribbon) realisiert. Dabei hat eine Elektrode des Druckkopfs Kontakt zu einem Materialband, durch dessen Widerstandsschicht Strom zu einer dünnen Leiterschicht auf der dem Druckkopf abgewandten Seite fließt. Dabei erwärmt sich das Materialband punktuell, eine auf der Leiterschicht aufgebrachte Farbschicht schmilzt und wird durch Kontakt auf das Substrat übertragen. Die erreichbare Druckqualität und Geschwindigkeit waren in den 1980er Jahren mit 240 dpi¹ und 450 Buchstaben pro Sekunde sehr gut. Allerdings verlor diese Technologie an Bedeutung, da die Materialkosten durch das spezielle Materialband hoch

¹ Englisch für „dots per inch“. Druckpunkte pro inch (1 inch entspricht 25,4 mm) Druckbreite.

waren und Druckköpfe in Dünnschichttechnologie zunehmend höhere Auflösungen und Druckgeschwindigkeiten erreichten.

Die Anordnung der Heizelemente im Verhältnis zur Druckrichtung kann auf drei Arten erfolgen: seitenbreit, seriell oder in Form einer Matrix mit mehreren Spalten und Zeilen von Heizelementen [Dörsam 2013, Winkelmann 2003]. Bei den beiden zuletzt genannten Technologien muss der Druckkopf quer zur Druckrichtung bewegt werden, um die gesamte Seitenbreite abzudecken. Anschließend müssen entweder der Druckkopf oder das Substrat und ein eventuelles Farbband in Druckrichtung weiter bewegt werden und die Bewegung quer zur Druckrichtung wiederholt werden. Im Falle der seitenbreit angeordneten Heizelemente wird die gesamte Seitenbreite von einer Reihe von Heizelementen abgedeckt und es ist nach dem Drucken einer Zeile nur eine Bewegung in Druckrichtung erforderlich.

Die Heizelemente können auf dem Trägermaterial flach in der Ebene des Druckkopfs, an einer Ecke oder auf der Stirnseite des Druckkopfs positioniert werden [KYOCERA 2014b]. Die Elektroden zu den Heizelementen können nur einige Millimeter lang ausgeführt werden, da der Spannungsverlust über diese sonst zu groß ist. Daher wird in der Nähe der Heizelemente die Ansteuerungselektronik außen auf dem Trägermaterial platziert. Die Lage außen auf dem Trägermaterial ergibt sich dadurch, dass die verschiedenen in Abbildung 2.7 und Abbildung 2.8 dargestellten Schichten durch Beschichtungs- und Strukturierungsschritte hergestellt und anschließend die Bauteile der Ansteuerungselektronik als fertige mikroelektronische Bauelemente aufgelötet und zu ihrem Schutz vergossen werden. Diese Lage bietet einen Vorteil, da sich das Trägermaterial beim Drucken auf eine gewisse Betriebstemperatur erwärmt und die Ansteuerungselektronik somit teilweise davor geschützt ist. Wenn die Elektroden flach in der Ebene des Druckkopfs angeordnet sind ist diese Lage allerdings von Nachteil, da Farbband und Substrat um den Gegendruckzylinder gelenkt werden müssen. Wenn die Heizelemente an einer Ecke oder der Stirnseite des Druckkopfs positioniert sind, muss das Substrat nicht gebogen werden und es können dadurch auch steife Substrate, wie Plastikkarten oder beschichtete Kartons bedruckt werden. Siehe dazu eine vereinfachte Darstellung in Abbildung 2.9.

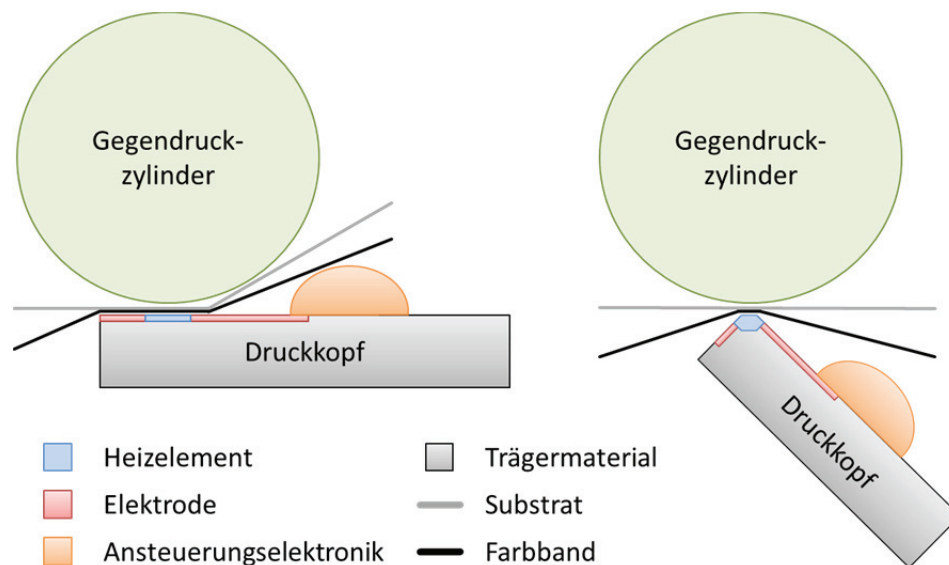


Abbildung 2.9: Vereinfachte Darstellung des Gesamtaufbaus aus Druckkopf, Farbband, Substrat und Gegendruckzylinder (in Anlehnung an [KYOCERA 2014b]). Links ist die Variante dargestellt, bei der die Heizelemente in der Ebene des Druckkopfs angeordnet sind. Rechts befinden sich die Heizelemente an der Ekkante des Druckkopfs.

Der Stand der Technik bei Druckköpfen für Thermodruckverfahren ist daher ein in Dünnschichttechnologie gefertigter Druckkopf, dessen Heizelemente in einer Reihe über die gesamte Druckbreite angeordnet sind [Dörsam 2013, KYOCERA 2014a]. Ein solcher Druckkopf ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Derartige Druckköpfe werden heute mit bis zu 600 dpi Auflösung angeboten, was einem Abstand von Druckpunkt zu Druckpunkt von ungefähr 42 μm entspricht. Es sind Druckgeschwindigkeiten von bis zu 1800 mm/s möglich.

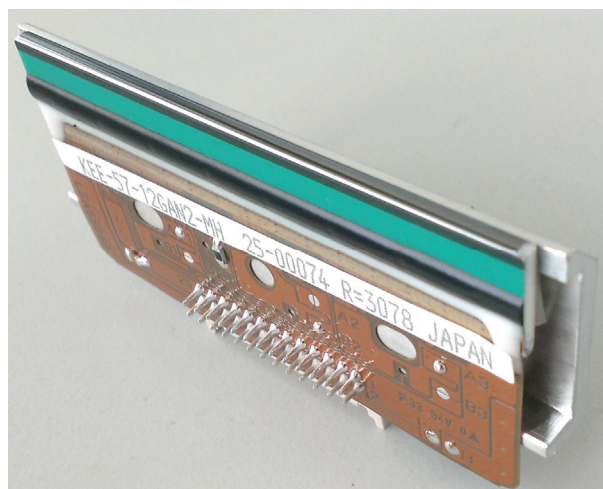


Abbildung 2.10: Ein Druckkopf vom Typ KEE-57-12GAN2-MH des Herstellers Kyocera. Dieser druckt seitenbreit mit, in Dünnschichttechnologie aufgebauten, Heizelementen. Diese befinden sich an der Stirnseite des Druckkopfs (im Bild oben).

Beim Aufbau und der Nutzung eines in Dünnschichttechnologie gefertigten Druckkopfs müssen mehrere Herausforderungen beachtet werden [KYOCERA 2014b, Lubinsky 1989, Saquib 2002, Winkelmann 2003]. Diese sind vor allem durch die Prozesswärme und deren Handhabung bestimmt. So muss die Schutzschicht über die gesamte Lebensdauer des Druckkopfs die Heizelemente vor mechanischem Abrieb schützen und eine gute Wärmeleitfähigkeit aufweisen, um die Energie zum Farbband oder Thermopapier zu transportieren. Die Isolationsschicht unter dem Heizelement hat zwei teilweise gegensätzliche Anforderungen. Sie soll das Heizelement elektrisch und vor allem thermisch vom Trägermaterial isolieren, damit die erzeugte Wärme vor allem für den Druckprozess genutzt werden kann. Andererseits wird durch diese Isolationsschicht auch die Restwärme des Heizelements nach dem Druckvorgang abgeführt. Ist diese Wärmeabfuhr zu gering, heizt sich das Heizelement beim Drucken mehrerer Druckpunkte hintereinander immer mehr auf und es kommt zu einer stärkeren Wärmeeinwirkung als gewünscht. Zusätzlich kann ein nicht ausreichend abgekühltes Heizelement beim Wechsel von „Drucken“ zu „Nicht Drucken“ unerwünschte Druckpunkte erzeugen, wenn die Restwärme für einen Farbübertrag ausreichend ist. Diesen Problemen kann durch Optimierung der Dicke und thermischen Eigenschaften der verschiedenen Schichten und des flächigen Ausmaßes der Isolationsschicht entgegengewirkt werden. Durch die Ansteuerungslogik können bekannte Probleme eines Druckkopfes zusätzlich abgeschwächt werden, indem beispielsweise beim wiederholten Aktivieren eines Heizelements die Heizzeit reduziert wird, um einem Überhitzen vorzubeugen. Ebenfalls muss beim gleichzeitigen Aktivieren benachbarter Heizelemente das Übersprechen der Wärme berücksichtigt und die Heizzeit lokal angepasst werden. Zusätzlich müssen die verschiedenen Schichten des Druckkopfs aus Materialien mit ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufgebaut werden, um Spannungsrisse zu vermeiden.

Es gibt auch Thermotransfer- oder Thermosublimationsdrucker, die einen Laser als Energiequelle einsetzen. Diese sind in großformatigen Proofsystemen vorhanden, um sehr hohe Auflösungen von bis zu 3200 dpi auf großen Druckformaten realisieren zu können [Beier 2000]. Die Patentlage indiziert, dass zukünftig vermehrt Laser als Energiequellen für den Thermosublimationsdruck eingesetzt werden könnten [Bradbury 2000].

2.1.6 Farbbänder für Thermodruckverfahren

Prinzipiell sind die eingesetzten Farbbänder für den Thermotransferdruck und den Thermosublimationsdruck ähnlich. Die Hauptaufgabe des Farbbands besteht darin, die Farbe von der Herstellung des Farbbands bis zum Druckvorgang geschützt zu lagern und sie dann für den Druck als homogene Schicht zur Verfügung zu stellen [Bradbury 2000].

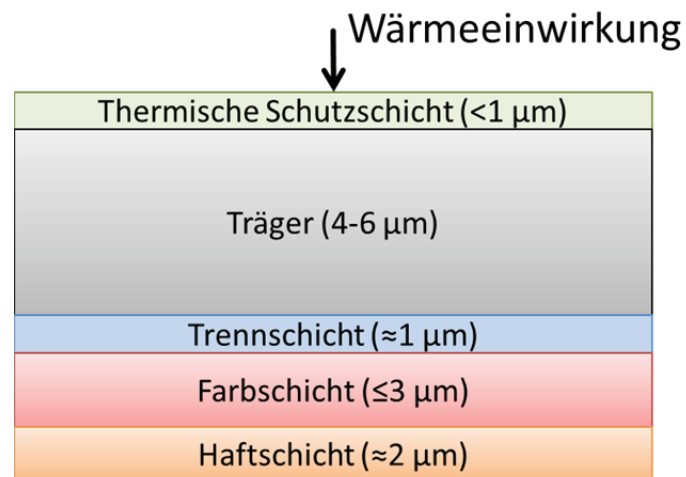


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung eines Farbbands mit allen möglicherweise eingesetzten Schichten und ihren typischen Dicken (in Anlehnung an [Beier 2000, Bradbury 2000]). Der Pfeil deutet die Richtung der einwirkenden Wärme an, welche vom Druckkopf kommt.

Ein beispielhafter Aufbau eines Farbbands mit allen möglicherweise eingesetzten Schichten und ihren typischen Dicken ist in Abbildung 2.11 dargestellt [Beier 2000, Bradbury 2000, Dörsam 2013, Gregory 1991]. Für den grafischen Druck bestehen Farbbänder aus mehreren Schichten. Der Hauptbestandteil ist ein meist $4\text{-}6\ \mu\text{m}$ dicker Träger, welcher aus Polyethylen (PE), Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennaphthalat (PEN) Polyimid (PI), Polypropylen (PP), Cellophan oder aus Papier bestehen kann. Papier wird aber nur für die in Kapitel 2.1.4 vorgestellten Textildruckverfahren eingesetzt. Eine typischerweise eingesetzte Folie für den Thermotransferdruck ist Hostaphan TT, eine PET-Folie von Mitsubishi [MITSUBISHI 2012]. Für den Thermosublimationsdruck wird beispielsweise Mylar, eine PET-Folie von DuPont eingesetzt [DuPont 2014a]. Im einfachsten Fall befindet sich darauf eine Farbschicht von bis zu $3\ \mu\text{m}$ Dicke. Die Zusammensetzung der Farbschicht wird in Kapitel 2.1.7 erläutert. Häufig befindet sich zwischen Farbschicht und Träger eine zusätzliche Trennschicht von ca. $1\ \mu\text{m}$ Dicke. Diese soll im Thermosublimationsdruck eine Haftungsverbesserung bewirken und das Diffundieren von Farbe in den Träger hinein verhindern. Im Falle des Thermotransferdrucks soll diese Schicht beim Drucken ein leichtes Ablösen der Farbschicht ermöglichen. Im Thermotransferdruck kann auf die Farbschicht noch eine Haftschicht von ca. $2\ \mu\text{m}$ aufgebracht werden, um die Haftung der Farbschicht auf dem Substrat zu verbessern. Auf der dem Druckkopf zugewandten Seite des Trägers kann sich eine Schutzschicht befinden, die vor allem beim Thermosublimationsdruck benötigt wird, um den Träger vor der hohen Temperatur des Druckkopfs zu schützen bzw. zu verhindern, dass er erweicht und am Druckkopf festklebt. Diese ist weniger als $1\ \mu\text{m}$ dick und möglichst glatt, um die mechanische Belastung des Druckkopfs durch Abrieb so gering wie möglich zu halten. Als Material hierfür wird beispielsweise Polyurethan eingesetzt. Damit wird eine

Gesamtdicke des Farbbands von ca. 10 μm erreicht. Die oberste Schicht (die Farb- oder Haftschrift), sowie die unterste Schicht (der Träger oder die thermische Schutzschicht) dürfen, da die Farbbänder als Rollen vorliegen, keinerlei Reaktionen wie Verkleben oder Diffundieren von Bestandteilen einer Schicht in die andere zeigen, um die Lagerungsfähigkeit und Nutzbarkeit nicht zu beeinträchtigen.

Die verschiedenen Schichten können auf den Träger mittels unterschiedlicher Beschichtungstechniken aufgebracht werden. Typischerweise werden die verwendeten Materialien aus Lösung oder als Dispersion durch Coatingverfahren aufgetragen [Bradbury 1995].

Es gibt eine Reihe von Materialparametern, die für die Auswahl des Trägers wichtig sind [Bradbury 2000, Gregory 1991]. Die Wärmeleitfähigkeit, und damit verknüpft auch die Dicke, sowie der Schmelzpunkt bzw. die Zersetzungstemperatur, haben einen großen Einfluss auf die Verwendbarkeit. Die Zugfestigkeit sollte ausreichend hoch sein, um beim Spannen der Bahn über den Druckkopf keine zu hohe Längsdehnung und damit ein Reißen der Farbschicht zu erhalten. Die Oberflächenrauigkeit des Trägers hat einen Einfluss auf die Kontaktfläche zu Druckkopf und Farbschicht. Die Oberflächenrauigkeit in Kombination mit der Oberflächenenergie des Trägers bestimmt die Interaktion mit der Farbschicht sowohl bei der Herstellung des Farbbands als auch während der Ablösung im Druckvorgang. Der thermische Ausdehnungskoeffizient beeinflusst die Verwendbarkeit im Prozess, da beim punktuellen Aufheizen der Folie eine zu starke Ausdehnung zu einer Wellung führen kann, aufgrund derer die Folie den Kontakt zum Druckkopf verliert.

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnt, werden die Farbbänder zum einen nur mit einer Farbe auf dem gesamten Band hergestellt und in einfarbigen Druckern bzw. Druckern mit einzelnen Druckwerken oder Zuschnittspendern eingesetzt. Zum anderen können Farbbänder mit alternierenden Abschnitten aus den verschiedenen Druckfarben und eventuellen Sonderschichten im Format des Substrats beschichtet werden, um in einem Drucker mit einem Druckwerk mehrfarbige Druckprodukte herstellen zu können [Beier 2000]. Abbildung 2.12 zeigt ein solches Farbband mit alternierenden Abschnitten, wie es in einem Thermosublimationsdrucker für Fotos verwendet wird.



Abbildung 2.12: Fotografie eines Farbbands aus einem Thermosublimationsdrucker für Fotos. Zu erkennen sind die vier alternierenden Abschnitte aus drei Farben und einer durchsichtigen Sonderschicht zum Schutz des Druckprodukts sowie die Kassette, in der das Band aufgerollt gelagert wird.

2.1.7 Farbschichten und Farbmittel für den Thermodruck

Auch wenn die bei beiden Verfahren, Thermotransfer- und Thermosublimationsdruck, eingesetzten Farbbänder ähnlich aufgebaut sind, sind durch die unterschiedlichen physikalischen Vorgänge beim Übertragen der Farbmittel unterschiedliche Materialien mit verschiedenen Eigenschaften für die Zusammensetzung der Farbschicht notwendig [Bradbury 1996]. Als Farbmittel werden nach DIN 55943:2001-10 [DIN 2001] alle farbgebenden Stoffe bezeichnet, die im Folgenden bezüglich ihrer Löslichkeit als Pigmente (unlöslich) und Farbstoffe (löslich) unterschieden werden. Zusammen mit weiteren Hilfsstoffen, wie Bindern und Additiven, bilden die Farbmittel die Farbschicht auf dem Farbband.

Zur Herstellung des Farbbands müssen alle verwendeten Bestandteile der Farbschicht in Wasser oder einem anderen Lösemittel löslich oder dispergierbar sein, damit sie durch einen Beschichtungsprozess auf den Träger aufgebracht werden können [Bradbury 2000, Gregory 2003].

Zuerst werden jedoch kurz die im Thermodirektdruck im Thermopapier eingesetzten Farbschichten vorgestellt.

2.1.7.1 Farbschichten für den Thermodirektdruck

Im Gegensatz zu den beiden anderen Thermodruckverfahren ist das Farbmittel beim Thermodirektdruck im Substrat, dem sogenannten Thermopapier, vorhanden [Gregory 1991]. Auf einem Trägerpapier befindet sich dabei eine thermisch sensitive Schicht, bestehend aus farbbildenden Stoffen und Entwicklern, die fein verteilt in einem Binder vorliegen. Durch die Wärmeeinwirkung des Druckkopfes schmilzt der Binder lokal, die farbbildenden Stoffe und der Entwickler kommen in Kontakt und die farbbildenden Stoffe verfärben sich. Als Entwickler dienen Säuren und als farbbildende Stoffe werden farblose organische Moleküle eingesetzt. Sehr verbreitet ist dabei Fluoran als schwarzes Farbmittel oder eine Mischung aus bunten Farbmitteln, die zusammen Schwarz ergeben. Als Binder dienen verschiedene Polymere, wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Celluloseether. Es werden auch Additive eingesetzt, um die Eigenschaften der Farbschicht zu verbessern.

Zusätzlich können noch auf der Unterseite des Trägerpapiers, auf der Farbschicht und zwischen diesen beiden verschiedene Schutzschichten aufgebracht werden, um die Gebrauchseigenschaften und Haltbarkeit des Druckprodukts zu erhöhen und eine Migration der Bestandteile der thermisch sensitiven Schicht zu verhindern [Dörsam 2013]. Abbildung 2.13 zeigt den schematischen Aufbau eines Thermopapiers aus den zuvor erläuterten Schichten.

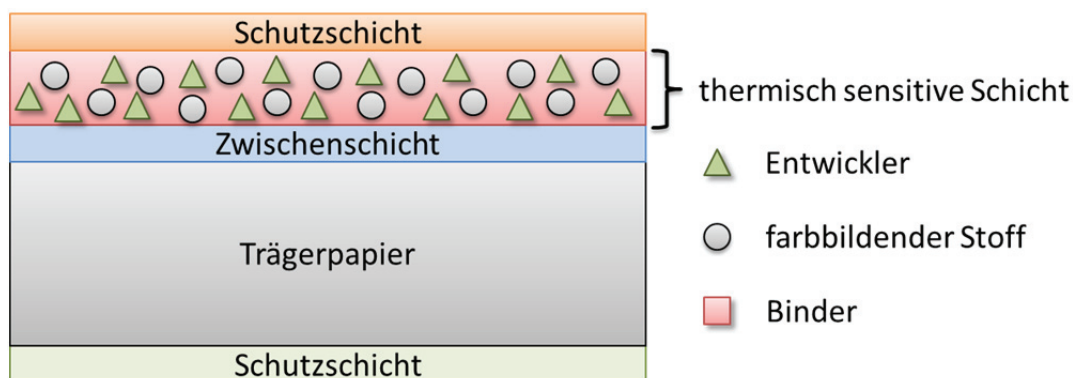


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Thermopapiers mit den Bestandteilen der thermisch sensitiven Schicht und allen möglicherweise eingesetzten Schichten (in Anlehnung an [Dörsam 2013, Gregory 1991]).

Es werden verschiedene Anforderungen an die Farbschicht gestellt [Gregory 1991]. So muss der Binder die farbbildenden Stoffe und den Entwickler homogen verteilt voneinander trennen und die gesamte Farbschicht auf dem Trägerpapier verankern. Der Binder muss bei Temperaturen um 70°C bei einer möglichst geringen Energiezufuhr schmelzen und die farbbildenden Stoffe nach der Reaktion eine hohe Farbdichte aufweisen. Vor wie auch nach

dem Druckvorgang müssen die beteiligten Komponenten eine lange Lagerfähigkeit und Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse und Licht aufweisen, damit es zu keiner ungewollten Farbänderung kommt.

2.1.7.2 Farbschichten für den Thermotransferdruck

Die Bestandteile einer Farbschicht auf dem Farbband für den Thermotransferdruck sind Binder aus Wachs, Harz oder anderen niedrig schmelzenden Substanzen, die als Farbmittel Farbstoffe oder Pigmente enthalten [Bradbury 2000, Gregory 1991, Tokunaga 1980, Winkelmann 2003]. Zusätzlich können Additive enthalten sein. Als Binder werden vor allem Paraffinwachs und dessen chemische Modifikationen eingesetzt. Andere Binder können Bienenwachs, Montanwachs, Carnaubawachs oder Ceresin sein. Als Farbmittel dominieren beim Thermotransferdruck Pigmente wie Ruß und Azopigmente, die naturgemäß nicht transparent sind. Soll das Druckergebnis eine Transparenz aufweisen, müssen Farbstoffe verwendet werden. Statt Binder und Farbmittel können auch farbige Polymere eingesetzt werden. Diese sind transparent, farbecht und weisen eine höhere mechanische Festigkeit auf als Wachse mit Pigmenten. Die verwendeten Komponenten sollten bis zu den beim Druckvorgang herrschenden Temperaturen stabil sein und sich nicht zersetzen oder ihre Farbeigenschaften ändern. Die Farbschicht muss abriebfest auf dem Farbband vorliegen und auch bei leicht erhöhten Temperaturen bis 50 °C sicher darauf haften, um keinen ungewollten Farbübertrag beim Lagern oder im Drucker zu erhalten. Andererseits muss sie bei einer festgelegten Temperatur unterhalb der maximalen Prozesstemperatur schmelzen, um einen Farbübertrag im Druckprozess zu ermöglichen. Wenn die typischen, maximalen Prozesstemperaturen bei 150 bis 200°C liegen (siehe Kapitel 2.1.2), muss die Farbschicht schon deutlich früher schmelzen, um unterschiedlich große Druckpunkte erzeugen zu können. Als Schmelzpunkt werden Werte von 50 bis 100°C genannt, typisch sind 65 bis 68°C. Dafür werden harte und weiche Wachse oder Harze gemischt und zusätzlich Metallpulver zugegeben, um die thermische Leitfähigkeit der Farbschicht zu erhöhen. Die Zusammensetzung der Binder beeinflusst auch die Beständigkeit der gedruckten Schicht. Wachse sind weich und daher ist die gedruckte Schicht durch mechanische Beanspruchung leicht zu beschädigen. Harze bieten eine deutlich höhere mechanische Festigkeit und sind zusätzlich auch gegen höhere Temperaturen und bestimmte Lösemittel beständig. Des Weiteren müssen alle verwendeten Komponenten ungiftig sein.

2.1.7.3 Farbschichten für den Thermosublimationsdruck

Auch beim Thermosublimationsdruck werden Binder vermischt mit Farbmitteln und eventuellen Additiven als Farbschicht auf dem Farbband eingesetzt. Im Gegensatz zum Thermotransferdruck müssen hier die Binder beim Druckvorgang auf dem Farbband zurückbleiben, während die Farbmittel in die Diffusionsschicht des Substrats eindringen [Bradbury 2000].

Die Binder haben bis zum Druckvorgang die gleiche Aufgabe wie im Thermotransferdruck, d.h. sie müssen die Farbmittel binden und deren ungewollte Migration verhindern [Bradbury 1996, Bradbury 2000]. Als Binder werden Cellulosederivate wie Ethylhydroxyethylcellulose, Vinylderivate wie Polyvinylbutyral, Polycarbonate wie Makrolon oder andere Polymere und Mischungen daraus eingesetzt. Die Farbschicht liegt auf dem Materialband als amorphe Schicht vor. Der Binder muss unter anderem die Kristallisation der Schicht verhindern, da Kristalle einer gewissen Größe inhomogene Druckeigenschaften aufweisen würden.

Es ist nicht endgültig geklärt, ob die Farbstoffe beim Thermosublimationsdruck sublimieren und in die Diffusionsschicht hinein diffundieren oder ohne Sublimation lediglich durch Diffusion übertragen werden (siehe dazu Kapitel 2.1.3). Daher wird in diesem Kapitel der Begriff Diffusion verwendet, auch wenn in manchen der genannten Quellen von einer Sublimation die Rede ist.

Pigmente sind als Farbmittel für die Übertragung im Thermosublimationsdruck nicht geeignet, da diese nicht diffundieren können. Daher werden nur diffundierbare Farbstoffe für den Thermosublimationsdruck eingesetzt. In den Patenten der Hersteller wird eine sehr große Menge von möglichen Verbindungen genannt [Bradbury 2000]. Welche typischerweise eingesetzt werden ist aber nicht bekannt. Für die möglichen, einsetzbaren Farbstoffe sei auf ein älteres Werk des gleichen Autors verwiesen [Bradbury 1995]. Hier werden als Beispiele Anthrachinon-, Azo-, Methin- und Merocyaninfarbstoffe genannt. Hersteller von Farbstoffen für den Thermosublimationsdruck sind unter anderem 3M, Agfa, Mitsubishi und Kodak [Bradbury 2000].

Die verwendbaren Farbstoffe müssen verschiedene Anforderungen erfüllen [Bradbury 2000, Gregory 2003]. Sie dürfen sich bei den Prozesstemperaturen nicht zersetzen und müssen die geforderte Farbigkeit und Helligkeit besitzen. Nach dem Druckvorgang dürfen die Farbstoffe nicht mobil sein, da sie sonst aus der Diffusionsschicht heraus migrieren könnten, was zu einer verringerten Farbdichte führen würde. Zusätzlich müssen die Farbstoffe ungiftig sein.

Durch die hohen Prozesstemperaturen beim Druckvorgang sind Farbstoffe aus dem Textildruck nicht für den Thermosublimationsdruck geeignet [Gregory 1991].

Eine sehr wichtige und nicht leicht zu erfüllende Anforderung an Farbstoffe für den Thermosublimationsdruck ist die Lichtechtheit [Bradbury 2000]. Durch den Aufbau der gedruckten Farbschicht auf dem Substrat sind die Randbedingungen für die Lichtechtheit eingeschränkt. Die verdruckten Farbstoffmoleküle befinden sich als sehr dünne Schicht fein verteilt in der oberen, nur wenige μm dicken, durchsichtigen Diffusionsschicht des Substrats. Durch die offenporige Diffusionsschicht bietet sich eine große Oberfläche, auf die Licht und Bestandteile der Umgebungsatmosphäre einwirken können und schon nach einer Degeneration eines dünnen Teils der Farbschicht fällt die Auswirkung für die Farbdichte deutlich auf. Im Gegensatz dazu sind bei konventionellen Druckverfahren oder dem Färben von Textilien die Farbschichten deutlich dicker bzw. tiefer in der Textilfaser gebunden. Daher hat eine Degeneration der Oberfläche der Farbschicht eine deutlich geringere Auswirkung. Zusätzlich können in diesen Anwendungen Additive, die UV-Licht absorbieren, eingesetzt werden. Diese müssen aber in einer hohen Konzentration an der Oberfläche der Farbschicht vorhanden sein, um vom einstrahlenden Licht getroffen werden zu können, bevor es die Farbstoffmoleküle erreicht. Dies ist im Thermosublimationsdruck nicht in ausreichendem Umfang realisierbar. Eine weitere Lösungsmöglichkeit besteht darin, das bedruckte Substrat erneut zwischen beheizten Zylindern durchzuführen, um die Farbschicht tiefer in die Diffusionsschicht einzuarbeiten. Stand der Technik ist das Aufbringen einer zusätzlichen Schutzschicht im Thermosublimationsdruck nach dem Drucken der Farben. Diese durchsichtige Schicht dient als Schutz vor der umgebenden Atmosphäre und kann Additive enthalten, die UV-Licht absorbieren, bevor es die Farbstoffmoleküle erreicht. Sie bietet zusätzlich Vorteile bezüglich der mechanischen Stabilität und Schutz vor chemischen Einflüssen wie beispielsweise durch Fette und Schweiß beim Kontakt mit menschlicher Haut. Als Material für diese Schutzschicht werden vernetzende Polymere, beispielsweise aus der Gruppe der Polyvinylacetale wie Polyvinylformal und Polyvinylbutyral, eingesetzt. Diese zusätzliche Schicht erhöht allerdings die Druckzeit und die Kosten für das Materialband.

Die Lichtechtheit der Farbstoffe selbst kann durch chemische Modifikation erhöht werden [Bradbury 2000]. So können elektronenziehende Seitengruppen in Farbmoleküle eingefügt werden, die aber die Farbe des Moleküls verändern können.

2.2 Metalloxide

Metalloxide sind Verbindungen aus Metall- und Sauerstoffatomen. Die Metallatome können dabei alle Metalle aus dem Periodensystem, wie Erdalkalie-, Alkali-, oder Übergangsmetalle sein. In dünnen Schichten werden Metalloxide für verschiedenste Anwendungen in der Optik, Elektronik oder auch Mechanik eingesetzt [Alexandrov 2009, Wahl 2000].

Metalloxidschichten mit elektrischer Funktion sind, neben der Anwendung in der Solar- und Beleuchtungstechnik sowie als Supraleiter oder Ferroelektrika, vor allem als Leiter, Halbleiter und Dielektrika für Transistoren in der Displaytechnologie interessant. Dies wird in Kapitel 2.2.1 erläutert.

Es gibt eine große Bandbreite von etablierten Verfahren, um eine dünne Metalloxidschicht herzustellen, wie sie unter anderem für elektrisch funktionale Schichten benötigt wird. Eine Einteilung kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen, wie beispielsweise nach Umgebungsdruck, Aggregatzustand des Materials oder der Dosierungsart [Willmann 2012]. Im Rahmen dieser Arbeit soll zwischen den etablierten Verfahren der Gasphasenabscheidung (siehe Kapitel 2.2.2), die hauptsächlich im Vakuum bzw. unter Schutzgasatmosphäre stattfinden, und den alternativen Verfahren (siehe Kapitel 2.2.3) unterschieden werden. Letztere sind vornehmlich Druck- und Beschichtungsverfahren, die in den meisten Fällen an normaler Umgebungsatmosphäre durchgeführt werden und bisher für die Herstellung von Metalloxidschichten noch Gegenstand der Forschung sind. In den beiden Abschnitten wird eine Übersicht über die gängigsten Verfahrensvarianten mit dem Fokus auf die Herstellung von Metalloxidschichten gegeben. Die Vor- und Nachteile der Gasphasenabscheidung und der Druckverfahren werden dort diskutiert. Die Aufstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da eine Fülle von Prozessvarianten der etablierten Verfahren ein weites Feld von möglichen Verfahren geschaffen hat.

Neben dem Sputtern sind verschiedene Verfahrensvarianten der chemischen Gasphasenabscheidung die am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Herstellung von elektrisch funktionalen Metalloxidschichten. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung sowie bei Druck- und Beschichtungsverfahren werden Präkursoren eingesetzt, von denen manche sublimierbar sind. Diese sollen im Rahmen dieser Arbeit per Thermosublimationsdruck verdruckt werden. Ein Überblick über den Stand der Technik und eine Erläuterung der wichtigsten Eigenschaften der Präkursoren wird in Kapitel 2.2.4 gegeben.

2.2.1 Elektrisch funktionale Metalloxide für Displays

Moderne Displays basieren auf zwei verschiedenen Prinzipien. Am weitesten verbreitet ist die Flüssigkristallanzeige (englisch: liquid crystal display, LCD), bei der eine Hintergrundbeleuchtung mit Hilfe der Flüssigkristalle lokal abgeschattet und so ein strukturiertes Bild erzeugt wird. Alternativ werden organische Leuchtdioden (englisch: organic light emitting diode, OLED), welche die Bildstrukturierung und Beleuchtung in sich vereinen. Wird die Schaltung zur Ansteuerung einzelner Bildpunkt direkt im Display integriert, wird von einem Aktiv-Matrix-Displays (AM-Display) gesprochen, unabhängig davon, ob das Display auf OLEDs oder Flüssigkristallen basiert [Park 2012]. Für diese Bauart eignen sich Metalloxide besonders, da sie transparent sind und kaum Licht abschatten, das zum Betrachter vordringen sollte. Dadurch können sogar vollständig transparente Displays realisiert werden [Fortunato 2012]. Metalloxide übernehmen dabei die Aufgabe eines Leiters, Halbleiters oder Dielektrikums. Die Schichten werden dabei in unterschiedlichen Dicken, Strukturen und Schichtreihenfolgen angeordnet, um damit Bauelemente wie Transistoren, Kondensatoren und Leiterbahnen zu erzeugen. Ein typisches elektrisches Bauelement ist der Dünnschichttransistor (englisch: thin film transistor, TFT), dargestellt in Abbildung 2.14 in der sogenannten Top-Gate-Bauweise. Dargestellt sind die auf einem Substrat aufgebracht Elektroden Source und Drain, verbunden durch eine Halbleiterschicht. Darüber befindet sich die Gate-Elektrode, welche durch das Dielektrikum gegenüber dem Halbleiter und den Elektroden Source und Drain isoliert wird. Die Aufgabe eines Transistors ist in diesem Anwendungsfall das Schalten von elektrischen Strömen. Dabei ruft eine an der Gate-Elektrode angelegte elektrische Spannung ein elektrisches Feld hervor, das den Zustand des Halbleiters von nicht leitend zu leitend verändert und damit einen Stromfluss zwischen den beiden Elektroden Source und Drain ermöglicht. Dabei bildet sich im Halbleiter ein leitender Kanal aus. Das Dielektrikum isoliert dabei das Gate von den anderen Teilen des Transistors, sodass im Idealfall kein Strom vom Gate zu Source oder Drain fließt. Da der Transistor mit Hilfe eines elektrischen Feldes geschaltet wird, gehört er zur Klasse der Feldeffekttransistoren und der Schaltvorgang verbraucht theoretisch keine elektrische Leistung.



Abbildung 2.14: Schematischer Aufbau eines TFTs in Top-Gate-Bauweise.

Es können verschiedene Metalloxide verwendet werden, um die verschiedenen elektrischen Funktionen zu erfüllen. Die Metalloxide werden dabei meist noch dotiert. Dabei ist zwischen extrinsischer und intrinsischer Dotierung zu unterscheiden [Bundesmann 2008]. Bei der ersten Variante wird in ein Metalloxidgitter ein anderes Element in das Gitter eingebaut, wie dies beispielsweise bei Zinn-dotiertem Indiumoxid der Fall ist. Diese Dotierung mit Fremdatomen stellt durch Defekte im Gitter freie Ladungsträger bereit, welche die Leitfähigkeit erhöhen. Bei der intrinsischen Dotierung werden Gitterfehler ohne Nutzung von anderen Elementen erzeugt. Dies ist zum Beispiel bei der Nachbehandlung von ZnO-Schichten in einer reduzierenden Atmosphäre der Fall. Die am Zinkoxid angelagerten Sauerstoffmoleküle binden freie Elektronen und diese stehen dadurch nicht als Ladungsträger zur Verfügung [Keil 2013]. Nach dem Entfernen des Sauerstoffs durch die Reduzierung ist die elektrische Leistungsfähigkeit des Zinkoxids deutlich erhöht.

Die verschiedenen Schichten in einem Bauteil wie dem Transistor müssen fein strukturiert aufgebracht werden. Bei Leitern ist dies zwingend erforderlich, um ihre Funktion als beispielsweise Source- und Drain-Elektrode zu ermöglichen. Aber auch die minimale mögliche Größe und die Positionierungsgenauigkeit aller Schichten haben einen Einfluss auf die spätere Leistungsfähigkeit des Bauteils. So können unnötig große Flächen zu parasitären Kapazitäten und damit zu hohen Leckströmen und langsamer schaltenden Transistoren führen [Fortunato 2012, Reese 2004].

2.2.1.1 Leiter

Elektrisch leitende Metalloxide können verschiedene Aufgaben erfüllen. Mit ihnen können beispielsweise Leiterbahnen, flächige Elektroden für OLEDs oder Solarzellen, sowie Elektroden für Kondensatoren oder TFTs realisiert werden. Üblicherweise werden diese Materialien als transparent conductive oxides (TCO), also transparente, leitfähige Oxide bezeichnet. Sie konkurrieren dabei mit metallischen Leitern, dotiertem Silizium und teilweise auch organischen Leitern.

Die drei wichtigsten elektrisch leitenden Metalloxide basieren auf Indiumoxid, Zinnoxid und Zinkoxid [Fortunato 2007]. Am intensivsten untersucht wurde Indiumoxid, welches auch die höchste Leitfähigkeit bzw. den geringsten spezifischen Widerstand aufweist. Eine Dotierung mit Fremdatomen ist dabei wichtig, um durch Defekte im Gitter freie Ladungsträger bereitzustellen und dadurch die Leitfähigkeit zu erhöhen. Die am häufigsten eingesetzte Herstellungsmethode ist das Sputtern. Zinn-dotiertes Indiumoxid, auch als Indium-Zinn-Oxid (ITO) bezeichnet, ist das mit Abstand am weitesten verbreitete elektrisch leitende dotierte

Metalloxid [Klein 2013]. ITO wird seit den 1960er Jahren untersucht und ist das am weitesten verbreitete transparente leitfähige Metalloxid. Die hauptsächlich verwendeten Herstellungsverfahren sind Aufdampfen, Sputtern und chemischer Gasphasenabscheidung, aber es gibt auch eine größere Anzahl von Arbeiten, in denen ITO flüssig prozessiert wird [Bel Hadj Tahar 1998].

Ein wichtiger Parameter bei der Herstellung von ITO ist die Menge des Dotierungselements Zinn. Es werden zwischen 0 und 10 at%² Zinn zum Indium gegeben [Bel Hadj Tahar 1998]. Wenn das Mischungsverhältnis Gegenstand der Untersuchung war, lag das Optimum für einen möglichst geringen spezifischen Widerstand bei 3 bis 8 at% Zinn. So liegt bei ITO, hergestellt aus Acetylacetonaten per chemischer Gasphasenabscheidung, die optimale Menge an Zinn bei 3 at% [Maruyama 1991]. In anderen Arbeiten werden bei der Variation des Verhältnisses bei flüssigprozessiertem ITO 8 at% Zinn als Optimum identifiziert [Gallagher 1993, Tomonaga 2001].

Die Nachbehandlung in einer reduzierenden Atmosphäre hat einen großen Einfluss auf den erreichbaren spezifischen Widerstand [Bubel 2010, Bundesmann 2008]. Dazu wird die bereits erzeugte Metalloxidschicht, oder unter Umständen auch die Schicht aus Präkursoren, in einer sauerstoffarmen Atmosphäre wie Edelgas oder Vakuum oder sogar in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre erhitzt. Dabei werden Sauerstofffehlstellen erzeugt, wodurch freie Elektronen als Ladungsträger zur Verfügung stehen. Allerdings ist dieser Prozessschritt nicht immer reproduzierbar und kann unter scheinbar gleichen Ausgangsbedingungen, aber leichten Abweichungen beispielsweise zu einem unterschiedlichen Kristallisationsgrad der Schicht und damit zu unterschiedlichen Ergebnissen führen [Bubel 2010].

Da Indium ein relativ teurer, seltener und in Zukunft knapper werdender Rohstoff ist, wird mit verschiedensten Mitteln versucht, es zu ersetzen. Neben der Verwendung von gänzlich anderen Materialien wie Silber oder leitfähigen Polymeren werden vor allem dotierte Leiter auf Basis von Zinkoxid untersucht [Minami 2008].

Es werden Metalloxide mit einer anderen Ladungszahl als Zink als extrinsische Dotierungselemente empfohlen, um die Leitfähigkeit von ZnO zu erhöhen [Bundesmann 2008]. In Gitterplätze des ZnO eingebaut stellen die Dotierungsverbindungen freie Elektronen zur Verfügung. Zwei verbreitete Varianten zur Herstellung von transparentem, leitfähigem ZnO ist die Dotierung mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Galliumoxid (Ga_2O_3), was dann mit AZO bzw. GZO abgekürzt wird. Probleme bei der

² at% : Prozentualer Mengenanteil eines Elements, gezählt in Atomen.

Schichtbildung und Instabilitäten dieser Verbindungen haben bisher eine breite Anwendung verhindert [Bubel 2010]. So verschlechtert sich die Leitfähigkeit von AZO im Gegensatz zu ITO beispielsweise bei erhöhten Temperaturen drastisch [Minami 2008].

Auch hierbei ist die Dotierungsmenge ein wichtiger Parameter. Das Optimum liegt im Bereich von 0,6 bis 1 at% Aluminium bzw. 2 at% Gallium [Bubel 2010]. Bei flüssig prozessiertem AZO finden sich in der Literatur 0,8 at% [Tang 1994] bzw. 2 bis 3 at% Aluminium [Majumder 2003] als Optimum.

Auch bei AZO kann durch eine Herstellung oder anschließende Nachbehandlung der Schicht in einer reduzierenden Atmosphäre die Leitfähigkeit erhöht werden [Minami 2008].

2.2.1.2 Halbleiter

Halbleitende Metalloxide werden in Transistoren und Dioden eingesetzt. Neben den Metalloxiden werden als Halbleiter in Transistoren weitere Materialien eingesetzt [Fortunato 2012]. Amorphes Silizium ist das vorherrschende Material und wird seit Jahrzehnten erforscht und optimiert. Für aktuelle, hoch auflösende und schnell schaltende Displays wie 3-D-Fernseher und Displays für Mobilgeräte reicht die Leistungsfähigkeit von amorphem Silizium nicht mehr aus. Neben der begrenzten Mobilität von maximal $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sind die schaltbaren Ströme zwar für LCD-basierte, jedoch nicht für OLED-basierte Display ausreichend [Kamiya 2010]. Hier konkurriert bei niedrigen Temperaturen hergestelltes polykristallines Silizium (low-temperature polycrystalline silicon, LTPS) mit den Metalloxiden darum, das Material der Wahl zu werden [Fortunato 2012]. Beide Materialien haben spezifische Vor- und Nachteile bezüglich der nötigen Prozessschritte zum Aufbau des Transistors, den Prozessierungstemperaturen und ihrer Langzeitstabilität. Ein weiteres großes Feld von verfügbaren Materialien bietet die organische Elektronik [Reese 2004], deren Leistungsfähigkeit eine Größenordnung unter der von Metalloxiden liegt [Fortunato 2012]. Zusätzlich bieten Metalloxide den oben erwähnten Vorteil der Transparenz.

Die in TFTs am häufigsten untersuchten halbleitenden Metalloxide sind Zinkoxid (ZnO) und Kombinationen von mehreren Metalloxiden wie Indium-Zink-Oxid (IZO), Indium-Gallium-Zink-Oxid (IGZO) sowie Zink-Zinn-Oxid (ZTO) [Fortunato 2012, Kim 2014].

Der erste TFT aus ZnO wird bereits 1968 gezeigt [Boesen 1968]. Die Anzahl an Publikationen zum Thema TFTs aus ZnO nimmt seit dem Jahr 2000 beständig zu [Fortunato 2012], TFTs mit flüssigprozessiertem ZnO sind seit ca. 2001 publiziert, ihre Anzahl steigt seit 2008 deutlich [Kim 2014]. Auch wenn ZnO sehr häufig untersucht wurde

und teilweise hohe Mobilitäten erzielt wurden, besteht das Problem, dass ZnO bei den erhöhten Temperaturen während der Herstellung oder Nachbehandlung der Halbleiterschicht oder weiteren Schichten im TFT zur Kristallisation neigt [Jeong 2011]. Dadurch entstehen Korngrenzen in der Schicht, die zu uneinheitlichem und teilweise schwer zu kontrollierendem elektrischen Verhalten führen. Kombinationen aus verschiedenen Metalloxiden unterbinden diesen Hang zur Kristallisation und die Schichten bleiben amorph [Jeong 2011].

Die Nachbehandlung von ZnO in einer reduzierenden Atmosphäre erhöht dessen Leistungsfähigkeit als Halbleiter. Dabei wird Sauerstoff aus dem ZnO entfernt und es stehen durch Sauerstofffehlstellen mehr freie Elektronen als Ladungsträger zur Verfügung. Als reduzierende Atmosphäre eignen sich Vakuum, sauerstoffarme oder besser sogar wasserstoffhaltige Gase [Bundesmann 2008]. In einem Beispiel wird gezeigt, dass durch eine Nachbehandlung in Argon die Mobilität von ZnO ungefähr um den Faktor 20 erhöht wird [Keil 2013].

Die erste Halbleiterschicht aus einer Kombination von mehreren Metalloxiden auf der Basis von Zink war IGZO, publiziert im Jahr 2003 [Nomura 2003]. IZO als Halbleitermaterial wurde kurz danach publiziert [Dehuff 2005]. Seit 2007 steigt die Anzahl der zugehörigen Publikationen deutlich an, flüssigprozessierte Halbleiter aus IZO werden seit 2010 in zunehmendem Maße publiziert [Fortunato 2012, Kim 2014]. Aus Kombinationen von mehreren Metalloxiden auf Basis von ZnO können, im Gegensatz zu reinem ZnO, amorphe Schichten mit über größeren Flächen homogenen und reproduzierbaren elektrischen Eigenschaften und generell höheren Mobilitäten hergestellt werden [Fortunato 2012, Jeong 2011]. Das Verhältnis von Indium zu Zink hat einen Einfluss auf die Eigenschaften des Halbleiters und damit des TFTs. Es findet sich hierzu allerdings kein klares Optimum in der Literatur, da für verschiedene Transistorparameter unterschiedliche Mischungsverhältnisse von Vorteil sind [Fortunato 2012]. Ein mögliches Verhältnis von Indium zu Zink liegt bei 60:40, was zu einer hohen Mobilität bei gleichzeitig positiver Schwellspannung und hohem On/Off-Verhältnis führt [Hoffmann 2013].

Im Gegensatz zu ZnO hat IZO so viele freie Ladungsträger, dass die Bindung eines Teils der Ladungsträger durch physisorbierten Sauerstoff erst dazu führt, dass IZO ein Halbleiterverhalten mit einer Schwellspannung um 0 V zeigt [Walker 2013]. Wird der Sauerstoff in einer reduzierenden Atmosphäre entfernt, verhält sich IZO wie ein Leiter.

2.2.1.3 Dielektrika

Elektrisch isolierende Metalloxide werden beispielsweise als Dielektrikum in Kondensatoren oder in TFTs eingesetzt.

Als Standard in der siliziumbasierten Mikroelektronik wird Siliziumdioxid (SiO_2) eingesetzt. Dieses weist typischerweise eine relative Permittivität bis zu 3,9 auf [Alexandrov 2009]. Um die Kapazität C eines Kondensators in der Bauform eines Plattenkondensators, wie er in der Dünnschicht- und Drucktechnologie hergestellt wird, zu erhöhen, können gemäß der Kapazitätsgleichung (siehe Gleichung 2.1) die Fläche des Kondensators A_K oder die relative Permittivität ϵ_r erhöht oder die Dicke des Dielektrikums d_d verringert werden.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A_K}{d_d} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

Die Flächenerhöhung erfordert mehr Bauraum und die Reduzierung der Dicke erhöht die Gefahr eines Durchschlags bzw. erhöht die Leckstromdichte. Daher werden seit einigen Jahren zunehmend Metalloxide eingesetzt, die meist ein deutlich höheres ϵ_r aufweisen. Hier werden vor allem Aluminiumoxid (Al_2O_3), Hafniumoxid (HfO_2) oder Zirkoniumoxid (ZrO_2) und sowie extrinsisch dotierte Varianten davon eingesetzt [Wager 2008]. Dabei sind HfO_2 und ZrO_2 mit einer relativen Permittivität von bis zu 25 besonders attraktiv; flüssigprozessierte Varianten davon werden seit 2001 publiziert [Kim 2014].

Metalloxide eines Elements neigen dazu, schon bei relativ niedrigen Temperaturen eine kristalline Struktur auszubilden [Wager 2008]. So wird beispielsweise für flüssig prozessiertes ZrO_2 gezeigt, dass es im Bereich von 350 bis 400°C aus dem amorphen Zustand in den kristallinen übergeht [Park 2013b]. Die kristalline Struktur erhöht allerdings die Oberflächenrauigkeit der Schicht, was für nachfolgend aufgebraachte Schichten und in der Halbleiter-Dielektrikum-Trennschicht von Nachteil ist, und Korngrenzen innerhalb der Schicht erhöhen die Leckstromdichte bei gleichzeitiger Reduktion der Durchschlagfeldstärke [Wager 2008]. Daher werden oft Kombinationen von mehreren Metalloxiden verwendet, die typischerweise aus zwei oder mehr Elementen wie Aluminium, Yttrium, Hafnium, Tantal, Titan und Zirkonium bestehen und auch bei höheren Temperaturen amorph sind [Wager 2008]. Aluminium und Yttrium werden dabei sehr häufig in Kombination mit Zirkonium- wie auch Hafniumoxid eingesetzt.

Für TFTs bieten diese Dielektrika den Vorteil, dass die Schichtdicke des Dielektrikums reduziert werden kann oder die benötigte Spannung zwischen Gate- und Source-Elektrode verringert werden kann. Gleichzeitig ändert sich das vom Gate induzierte elektrische Feld

stärker mit der Spannung, wodurch ein steilerer Anstieg des Kanalstroms ermöglicht wird [Wager 2008].

Als alternative, transparente Dielektrika werden auch organische Materialien untersucht, die aber meist eine deutlich geringere relative Permittivität aufweisen [Park 2013b].

2.2.2 Verfahren der Gasphasenabscheidung

Die Verfahren der Gasphasenabscheidung sind in die beiden Varianten der physikalischen Gasphasenabscheidung und der chemischen Gasphasenabscheidung zu unterscheiden. Diese haben jeweils eine Vielzahl von spezialisierten Verfahrensvarianten, von denen im Folgenden diejenigen vorgestellt werden, welche für die Herstellung von Metalloxidschichten wichtig sind. Insgesamt dominieren diese Verfahren den Markt.

Im Allgemeinen sind für die Gasphasenabscheidung aufwendige Prozessanlagen notwendig, um das nötige Vakuum oder die Schutzgasatmosphäre bereit zu stellen. Die Geschwindigkeit der Bauteilherstellung ist gering und der Verlust des eingesetzten Materials relativ hoch. In den meisten vakuumbasierten Verfahren werden vollflächige, unstrukturierte Schichten aufgebracht. Zur Strukturierung werden Schattenmasken zur Abschirmung der nicht zu beschichtenden Bereiche genutzt oder, nach einem vollflächigen Beschichten, ein nachträglicher Prozessschritt aus Fotolithografie und Ätzen eingesetzt. Damit können feinste Strukturen für hochwertige Bauteile hergestellt werden [Ahn 2010]. Allerdings sind diese zusätzlichen Prozessschritte kostenintensiv und es müssen in den meisten Fällen Masken mit dem herzustellenden Layout beschafft werden. Zusätzlich müssen die bei einem Ätzprozess eingesetzten Säuren und Lösemittel genau ausgewählt werden, um vorhandene Schichten nicht zu beschädigen und damit deren elektrische Leistungsfähigkeit zu vermindern [Fortunato 2012, Reese 2004].

2.2.2.1 Physikalische Gasphasenabscheidung

Es existieren zwei Gruppen von Verfahren, die beide der physikalischen Gasphasenabscheidung (englisch: physical vapour deposition, PVD) zuzuordnen sind. Diese sind das Aufdampfen und das Sputtern³. Bei beiden Verfahren wird das gewünschte Material in die Gasphase überführt, dann auf einem Substrat durch Adsorption abgeschieden und kondensiert [Alexandrov 2009].

³ Vom englischen Wort *sputtern*, deutsch: zerstäuben

Gould [Gould 2007] gibt eine Übersicht über die Anwendung des Aufdampfens. Es geschieht im Vakuum bei einem Druck von typischerweise 10^{-6} mbar oder weniger. Ein meist festes Material wird durch eine elektrische Wärmequelle, üblicherweise ein Widerstandsheizelement, oder einen energiereichen Strahl wie einen fokussierten Elektronenstrahl (englisch: focused electron-beam) verdampft und verteilt sich ungerichtet in der Vakuumkammer. Daher ist der Anteil des Materials, der nicht auf dem Substrat abgeschieden wird relativ hoch. Hauptsächlich werden beim Aufdampfen reine Metalle und organische Verbindungen als Material verwendet. Es können auch Oxide von beispielsweise Magnesium oder Aluminium verdampft werden. Allerdings zersetzen sich die Oxide bei den hohen Verdampfungstemperaturen und bilden unter Umständen Oxide anderer Oxidationsstufen auf dem Substrat oder reagieren mit Kohlenstoff und formen Karbide. Die Oxide hochschmelzender Metalle wie Hafnium, Zirkonium oder Titan können nicht verdampft werden. Mischungen aus verschiedenen Materialien oder Molekülen können beim Verdampfen Probleme bereiten, da sie bei unterschiedlichen Temperaturen verdampfen und dann nicht als homogene Mischung sondern als mehrschichtiges System mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen auf dem Substrat aufgebracht werden.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden mehrere Varianten entwickelt [Gould 2007]. Beim reaktiven Aufdampfen (englisch: reactive evaporation) wird eine Komponente klassisch verdampft und eine zweite Komponente als Gas in der Kammer zugegeben. Dies wird vor allem für Metalloxide und andere Oxide eingesetzt, indem Sauerstoff als Gas zugegeben wird. Bei der Co-Verdampfung (englisch: co-evaporation) werden mehrere Verdampfungsquellen gleichzeitig eingesetzt und dadurch Mischungen in gewünschter Zusammensetzung erzeugt, auch wenn diese bei unterschiedlichen Temperaturen verdampfen. Als drittes Sonderverfahren kann die Blitzverdampfung (englisch: flash evaporation) genannt werden, bei der nur kleinste Mengen eines gemischten Materials schlagartig verdampfen und dabei das Mischungsverhältnis konstant bleibt, obwohl die einzelnen Komponenten unterschiedliche Dampfdrücke aufweisen. Zuletzt kann noch die Molekularstrahlepitaxie (englisch: molecular beam epitaxy, MBE) aufgeführt werden. Diese nutzt Ultrahochvakuum und mehrere Verdampfungsquellen, um hochreine Materialmischungen sehr kontrolliert, teilweise sogar als Einkristalle aufzudampfen. So können beispielsweise elektrisch leitende Schichten aus ITO per Elektronenstrahlverdampfen der Oxide, reaktivem Aufdampfen der Metalle in Sauerstoffatmosphäre und auch reaktiver Blitzverdampfung hergestellt werden [Bel Hadj Tahar 1998].

Beim Sputtern werden Atome oder Moleküle aus einem festen Ziel (englisch: target) durch Impulsübertragung von einschlagenden, ionisierten Edelgasatomen, typischerweise Argon, herausgeschlagen [Gould 2007]. Dies geschieht bei einem Druck um 10^{-2} mbar.

Üblicherweise wird das Sputtern mit Hilfe einer Glimmentladung durchgeführt, bei der positive, ionisierte Edelgasatome entstehen, die zur Kathode hin beschleunigt werden. Als Kathode wird das zu verarbeitende Material eingesetzt. Es kann aber auch ein energiereicher Ionenstrahl auf einen Target gerichtet werden, was eine präzisere Steuerung der Prozessparameter ermöglicht. Das Substrat wird in kurzem Abstand zum Target platziert, da bei dem relativ hohen Prozessdruck die mittlere freie Weglänge⁴ relativ kurz ist. Die entstandenen Filme sind typischerweise nicht so hochwertig wie die durch Aufdampfen erzeugten. Die herausgeschlagenen Atome haben eine deutlich höhere Energie als vergleichbare Atome beim Aufdampfen, wodurch sie besser auf dem Substrat haften können. Wenn das Target aus einer Materialmischung besteht, kann dessen Mischungsverhältnis beim Sputtern üblicherweise auch in der Schicht auf dem Substrat beibehalten werden. Die Schichtbildungsraten sind beim Sputtern üblicherweise höher als beim Aufdampfen.

Auch beim Sputtern gibt es ähnliche Verfahrensvarianten wie beim Aufdampfen [Gould 2007]. Diese sind das reaktive Sputtern und das Co-Sputtern. Vor allem mit Hilfe des reaktiven Sputterns von einem Target aus Metall in einer Sauerstoffatmosphäre können Metalloxidschichten hergestellt werden. Mittels Co-Sputtern können Mischungen im gewünschten Verhältnis hergestellt werden. Zusätzlich wird neben Gleichspannung zur Erzeugung des Plasmas auch Wechselspannung im hochfrequenten Bereich von mehreren MHz eingesetzt. Dieses radio-frequency (RF) Sputtern ermöglicht auch das Herstellen von dielektrischen Schichten, da durch das Wechselfeld eine Anhäufung von Ladungen verhindert wird, die bei einem Dielektrikum nicht über eine Erdung ausgeglichen werden können. Zuletzt sei das verbreitete Magnetronsputtern erwähnt, bei dem ein Magnetfeld zwischen Target und Substrat die Ionisierungsrate erhöht und damit erhöhte Schichtbildungsraten ermöglicht. Gleichzeitig ergeben sich durch die Lenkung der Ionen im Magnetfeld weniger unerwünschter Materialausschlag aus anderen Teilen der Kammer und eine geringere Substrattemperatur, da weniger Ionen zu diesem gelangen.

Als weitere PVD-Variante gibt es das Laserstrahlverdampfen (englisch: pulsed laser deposition, PLD) bei dem ein gepulster Laserstrahl auf ein Target geschossen wird und das Material unter Bildung eines Plasmas verdampft [Bundesmann 2008]. Das Material kondensiert anschließend auf dem Substrat. Damit können auch Metalloxidschichten hergestellt werden.

⁴ Die mittlere freie Weglänge bezeichnet die Strecke, die ein Teilchen ohne Wechselwirkung mit einem anderen Teilchen zurücklegen kann. Da die Anzahl der Teilchen in der Atmosphäre mit dem Druck ansteigt, erhöht sich die mittlere freie Weglänge bei niedrigerem Druck.

Während das Aufdampfen von Metalloxidschichten nur wenig verbreitet ist, wird das Sputtern, im Speziellen das Magnetronsputtern, von Metalloxiden vor allem für Leiter auf Glas und für großflächige Beschichtungen für verschiedenste mechanische und optische Anwendungen eingesetzt [Bel Hadj Tahar 1998, Kelly 2000, Song 2002, Zhou 2004]. Aber auch Anwendungen für Halbleiter und Dielektrika aus Metalloxiden sind weit verbreitet [Son 2011]. Für die Herstellung von Halbleiterschichten aus IGZO ist Sputtern das vorherrschende Herstellungsverfahren [Fortunato 2012].

2.2.2.2 Chemische Gasphasenabscheidung

In der chemischen Gasphasenabscheidung (englisch: chemical vapour deposition, CVD) erfolgt die Bildung eines Films auf einem Substrat im Allgemeinen aus der Gasphase eines Präkursors durch eine chemische Reaktion [Alexandrov 2009]. Dabei wird ein fester oder flüssiger Präkursor durch Wärmezufuhr verdampft oder zerstäubt oder ein bereits gasförmiger Präkursor eingesetzt, von einem Trägergas aufgenommen und durch die Reaktionsapparatur geführt. Der Präkursor wird durch eine chemische Reaktion in der Gasphase und / oder auf dem Substrat zum gewünschten Material umgewandelt und liegt dann als feste Schicht auf dem Substrat vor. Die dabei eingesetzten Präkursoren müssen verdampfbar und bei der dafür nötigen erhöhten Temperatur stabil sein, damit es zu keinen unerwünschten Reaktionen wie einer vorzeitigen Zersetzung kommt. Daher wird fast immer in inerten Atmosphären gearbeitet. Erst durch eine Energiezufuhr soll die chemische Reaktion beginnen und evtl. ist für die Reaktion eine Mischung mit weiteren gasförmigen Verbindungen (Wasserdampf, Sauerstoff oder komplexere Moleküle) nötig. Klassischerweise erfolgt die Zufuhr der benötigten Energie durch Wärme, indem das Substrat und evtl. Teile der Kammer mit Widerstandsheizelementen oder thermischer Strahlung beheizt werden. Die Reaktion zum gewünschten Endprodukt findet dann auf der Substratoberfläche und bei einigen Verfahrensvarianten auch in einer Schicht aus heißem Gas über dem Substrat statt. Die unerwünschten Zersetzungsprodukte des Präkursors sind gasförmig und werden vom Gasstrom abtransportiert. Die Prozessanlagen werden fast immer evakuiert und es wird typischerweise im Bereich eines leichten Vakuums (ca. ein mbar bis Umgebungsdruck), in Sonderfällen aber auch in Umgebungsdruck oder in Hochvakuum ($< 10^{-4}$ mbar), gearbeitet. Per CVD können auch komplexe, dreidimensionale Oberflächen gleichmäßig beschichtet werden.

Es existieren mehrere Varianten der CVD [Alexandrov 2009]. Bei der sogenannten metallorganischen CVD (englisch: metal-organic CVD, MOCVD) wird ein metallorganischer Präkursor eingesetzt. Bei der plasmaverstärkten CVD (englisch: plasma-enhanced CVD,

PECVD) oder einer durch UV-Licht initiierten Reaktion (englisch: photo-assisted CVD) wird ein Plasma bzw. UV-Licht als Energiequelle eingesetzt um die Reaktionen zu initiieren. Damit lassen sich Schichten bei niedrigeren Prozesstemperaturen bis hin zur Raumtemperatur abscheiden, was für die Beschichtung von Folien und anderen wärmeempfindlichen Substraten von Vorteil ist. Bei der Atomlagenabscheidung (englisch: atomic layer deposition, ALD) wird nicht, wie sonst bei der CVD üblich, permanent Präkursor zugeführt und die Reaktion zur Zersetzung und Schichtbildung ausgeführt. Stattdessen werden die verschiedenen Prozessschritte voneinander durch getaktetes Einströmen der Präkursoren und Prozessgase, Zwischenspülungen mit inertem Gas und gesteuertes Aufheizen des Substrats getrennt. Dadurch können einzelne Atom- oder Moleküllagen homogen auf dem Substrat gebildet werden. Bei der Atmosphärendruck-CVD (englisch: atmospheric pressure CVD, APCVD) wird kein Vakuum genutzt, sondern im Bereich des normalen Umgebungsdruck gearbeitet. Dies wird vor allem zum großflächigen Beschichten von Glas eingesetzt.

Als Energiequelle für die Reaktion kann auch ein Laser eingesetzt werden [Hon 2008]. Bei der laserunterstützten CVD (englisch: laser CVD, LCVD) wird ein Substrat mit einem Laser nur punktuell erwärmt. Dort zersetzt sich der gasförmige Präkursor und schlägt sich auf dem Substrat nieder. Auf diese Weise kann eine digital strukturierte Schicht aufgebracht werden.

Typischerweise werden für alle Varianten der CVD Präkursoren per Verdampfen oder Sublimieren (je nachdem ob sie flüssig oder fest vorliegen) in die Gasphase überführt und dann in die Reaktionsapparatur geführt. Allerdings gibt es eine Reihe von Präkursoren, die sich so nicht verwenden lassen [Alexandrov 2009]. Als Lösung dafür wurden verschiedene Techniken entwickelt, um flüssige Präkursoren oder feste Präkursoren in Lösung verwenden zu können. So kann die Flüssigkeit in einen Verdampfer eingesprüht werden (englisch: liquid injection CVD), sowie mittels eines Ultraschallgenerators oder einer Düse ein Aerosol erzeugt werden (englisch: aerosol assisted CVD) [Alexandrov 2009]. Diese Techniken können mit den meisten CVD-Verfahren kombiniert werden.

Schichten aus Metalloxiden werden häufig per CVD, im Speziellen per MOCVD, hergestellt. Dabei werden Präkursoren wie β -Diketonate, Alkoxide, Alkylamide, Chloride, Carbonyle und anderen Verbindungen eingesetzt [Alexandrov 2009]. Wenn der Präkursor nicht selbst als Sauerstoffquelle dienen kann wird zur Reaktion beim CVD-Prozess noch eine Sauerstoffquelle wie Sauerstoff, Ozon oder Wasserdampf zugegeben.

Per CVD hergestellte Metalloxidfilme werden für eine Vielzahl von hochtechnologischen Bauteilen in der Elektronik und anderen Bereichen eingesetzt [Alexandrov 2009]. So werden Schichten als Dielektrika, Halbleiter, Leiter, Ferroelektrika oder Sensorelemente in aktuellen

Prozessoren, Speicherbausteinen, Kondensatoren und Sensoren verwendet. Die CVD ist, neben dem Sputtern, das am weitesten verbreitete Verfahren zur Herstellung von elektrisch funktionalen Metalloxidschichten.

2.2.3 Alternative Verfahren

Als alternative Verfahren werden hier solche bezeichnet, die nicht zu denen der Gasphasenabscheidung zu zählen sind. Es gibt dabei sehr viele mögliche Verfahren vom Drucken über Beschichtungsverfahren und laserbasierte Verfahren bis hin zu Sonderverfahren. Die im Folgenden vorgestellten Verfahren werden nur in Einzelfällen industriell zur Herstellung von elektrisch funktionalen Metalloxidschichten verwendet. In den meisten Fällen befinden sie sich noch im Stadium von Laborverfahren und sind Gegenstand aktueller Forschung. Das Ziel der Forschung ist, die aufwendige Vakuumprozesstechnik durch Verfahren mit höherer Produktivität unter Umgebungsbedingungen zu ergänzen oder sogar zu ersetzen.

Hauptsächlich arbeiten diese Verfahren unter normalem Atmosphärendruck. Über die Gaszusammensetzung sagt dies zuerst einmal nichts aus. In den meisten Fällen wird Umgebungsatmosphäre genutzt, es kann aber auch unter einer bestimmten Gasatmosphäre gearbeitet werden.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Metalloxidschichten können dabei Partikel, oft in der Größenordnung von einigen Nanometern, sog. Nanopartikel, oder Präkursoren eingesetzt werden [Park 2012]. Lösungen oder Dispersionen aus diesen Ausgangsmaterialien ermöglichen eine Flüssigprozessierung im Rahmen von Druck- oder Beschichtungsverfahren.

2.2.3.1 Druckverfahren

Als Druckverfahren zur Herstellung von elektrisch funktionalen Metalloxidschichten werden vor allem Inkjet-, Flexo-, Tief- und Siebdruck eingesetzt. Die rheologischen Eigenschaften der Lösung oder Dispersion bestimmen dabei vorrangig das mögliche Druckverfahren. Der Inkjetdruck bringt eine digital strukturierte Schicht auf, indem aus einem Druckkopf einzelne Fluidtropfen ausgestoßen werden, die hinter einander auf einem Substrat platziert eine Schicht ergeben. Bei den drei Verfahren Flexo-, Tief- und Siebdruck wird ein Fluid mittels einer festen, zuvor herzustellenden Druckform auf das Substrat aufgebracht. Dabei befindet sich das Fluid im Flexodruck auf den erhabenen Stellen der Druckform, im Tiefdruck in Vertiefungen, sog. Nöpfchen, und im Siebdruck wird das Fluid durch Löcher in einer dünnen

Druckform hindurch gedruckt. In Übersichtsarbeiten zu genutzten Herstellungsverfahren von halbleitenden Metalloxiden auf Basis von Zinkoxid fällt auf, dass der Inkjetdruck das dominierende Verfahren ist [Fortunato 2012, Kamiya 2010]. Aber auch der Tief- und Flexodruck wurden schon dafür genutzt [Choi 2010, Dilfer 2014, Spiehl 2015]. Ansonsten gibt es einzelne Veröffentlichungen die verschiedene Druckverfahren zum Aufbringen von elektrisch funktionalen Metalloxidschichten verwenden. So wurden Leiter per Inkjet [Kölpin 2013] und Tiefdruck [Puetz 2008] oder auch Metalloxidschichten in Solarzellen per Tiefdruck [Voigt 2012] hergestellt.

Zusätzlich wurde auch das Aerosol-Jet-Printing für die Herstellung von elektrisch funktionalen Metalloxidschichten verwendet [Hon 2008]. Dabei wird das Ausgangsmaterial vernebelt, von einem Trägergas aufgenommen und dann in einem Druckkopf von einem zweiten Gasstrom fokussiert und auf das Substrat aufgetragen.

Je nach Druckverfahren, wie beispielsweise im Inkjet, Flexo- oder Tiefdruck, kann das Material in Umgebungsatmosphäre strukturiert aufgetragen werden, was große Vorteile durch geringere Prozesskosten und weniger Prozessschritte im Vergleich zu den Varianten der PVD und CVD bietet [Fortunato 2012]. Allerdings gibt es eine Reihe von Herausforderungen, welche den Einsatz der Druckverfahren bisher einschränken. So müssen geeignete Lösemittel, Additive und Methoden zur Substratvorbehandlung gefunden werden, um die Formulierung an das Druckverfahren anzupassen, sowie ein Benetzen und eine gute Schichtbildung auf dem Substrat zu gewährleisten [Bornemann 2011, Hernandez-Sosa 2013, Poulard 2007]. Die Lösemittel können eine bereits auf dem Substrat befindliche Schicht anlösen und damit beschädigen oder beide Schichten vermischen [Kelley 2004]. Dadurch kann die Funktion des Bauteils teilweise oder ganz gestört werden [Tone 2013, Yan 2012]. Ebenso können die Lösemittel negativen Einfluss auf Teile der Druckmaschine haben, wie beispielsweise in Form von Volumenzunahme und Änderung des Verformungsverhaltens von Flexodruckformen durch Aufnahme von Lösemitteln [Theopold 2014]. Die Substratvorbehandlung bedingt aber zusätzliche Prozessschritte, beispielsweise durch eine Plasmabehandlung [Liston 1993, Strobel 1995] oder eine Zwischenschicht [Boudinet 2010]. Es existieren Materialien, die sich mittels Vakuumtechnologie wie auch Drucktechniken prozessieren lassen. Oft ist die erreichbare elektrische Leistungsfähigkeit bei der Nutzung der Vakuumtechnologie dann höher als bei der Prozessierung aus Lösung oder es sind chemische Modifikationen am Material nötig, um es lösen zu können [Horowitz 2004]. Die Lösemittel und Additive müssen anschließend wieder aus der Schicht entfernt werden, was zu Defekten in der Schicht führen kann [Dasgupta 2011, Hernandez-Sosa 2013]. Bei den Druckverfahren mit fester Druckform müssen selbige mit dem herzustellenden Layout beschafft werden und es fällt eine nicht

unerhebliche Menge an Ausschuss, sogenannter Makulatur, beim Einrichten der Maschine an [Beier 2000]. Dies führt zu Materialverlust und erhöhten Herstellungskosten.

Insgesamt existiert nur eine geringe Anzahl von Veröffentlichungen und industriellen Anwendungen zur Herstellung von Metalloxidschichten per Druckverfahren. In den Publikationen und der Anwendung dominiert dabei die Verwendung des Inkjet.

2.2.3.2 Beschichtungsverfahren

Bei den Beschichtungsverfahren handelt es sich im Allgemeinen um Verfahren zur Herstellung einer unstrukturierten, also vollflächigen, Schicht aus einer Lösung oder Dispersion. Im Labormaßstab werden dabei vor allem Schleuderbeschichten (englisch: Spin-Coating), Tauchbeschichten (englisch: Dip-Coating) oder Rakelverfahren eingesetzt. Im größeren Produktionsmaßstab gibt es eine Reihe von Beschichtungsverfahren, wie das Schlitzgießen und die Rollenbeschichtung, die eine höhere Produktivität erzielen [Stahl 2009]. Spin-Coating ist dabei die am weitesten verbreitete Methode, um im Labormaßstab Metalloxidschichten per Flüssigprozessierung herzustellen [Fortunato 2012]. Für Antireflexbeschichtungen wurden verschiedenste Metalloxidschichten aus verschiedenen Beschichtungsverfahren hergestellt [Chen 2001a]. Da bei Metalloxidschichten für elektrisch funktionale Bauelemente eine Strukturierung wichtig ist, werden nur für die Materialcharakterisierung und frühe Versuche Beschichtungsverfahren im kleinen Maßstab, vor allem Spin-Coating, eingesetzt. Großformatige Beschichtungsverfahren finden hier kaum Verwendung. Diese werden vor allem für die großflächige Herstellung von leitenden Schichten verwendet [Wegener 2015].

2.2.3.3 Laserbasierte Verfahren

Es existieren verschiedenste Verfahren, die einen Laser verwenden. Dabei sei anzumerken, dass einige Verfahren ein Vakuum verwenden, um störende Einflüsse der Umgebungsatmosphäre zu reduzieren. Ein Unterdruck ist bei den hier vorgestellten Verfahren aber nicht zwingend nötig. Die Verfahren „laser-induced forward transfer“ (LIFT), „laser-induced thermal imaging“ (LITI) und speziell das „matrix-assisted pulsed-laser evaporation direct write“ (MAPLE-DW) wurden schon zur Herstellung von Schichten aus Metalloxiden eingesetzt [Hon 2008]. Dabei wird eine Materialschicht von einem Träger mit Hilfe eines Lasers strukturiert auf ein Substrat übertragen. Weitere laserbasierte Verfahren sind das lasergeführte und das strömungsgeführte direkte Schreiben (englisch: laser-guided direct-write, LGDW und flow-guided direct write, FGDW) bei denen ein Präkursor oder eine

Dispersion in einen Pfad eines Laserstrahls eingebracht werden und dann durch diesen gerichtet bewegt, zersetzt und aufgetragen werden. Beim FGDW wird dabei noch ein Gasstrom zur Führung des Materialstrahls genutzt [Zhang 2009]. In einem weiteren laserbasierten Verfahren wird eine Präkursorlösung flächig auf ein Substrat aufgetragen, getrocknet, mit Hilfe eines Lasers strukturiert zersetzt und die nicht zersetzten Bereiche wieder abgewaschen. Es wird als „laser consolidation of thin solid films“ bezeichnet und ist dem selektiven Lasersintern sehr nahe [Hon 2008].

Insgesamt bieten die laserbasierten Verfahren dank günstiger Strahlquellen mit hohen Energiedichten und hoher Auflösung gute Ergebnisse, sie haben sich aber nur in Einzelfällen über den Labormaßstab hinaus durchgesetzt.

2.2.3.4 Andere vakuumlose Verfahren

Das Verfahren der Sprühpyrolyse (englisch: spray pyrolysis) wurde in einer größeren Zahl von Arbeiten zur Herstellung von Metalloxidschichten verwendet [Patil 1999]. Bei der Sprühpyrolyse wird eine Präkursorlösung mit Hilfe eines inerten Gases vernebelt und auf ein beheiztes Substrat aufgesprüht und zersetzt sich dort zu Metalloxid.

Eine weitere Möglichkeit zum Aufbringen von Metalloxidschichten sind verschiedenste Verfahrensvarianten der Elektrochemie, bei denen in einem Bad an einer Elektrode durch eine elektrochemische Reaktion die gewünschte Schicht abgeschieden wird [Therese 2000].

Diese Verfahren finden keine breite Anwendung zur Herstellung von Schichten aus Metalloxiden.

2.2.4 Präkursoren für die chemische Gasphasenabscheidung

Die Bezeichnung Präkursor (englisch: precursor) bedeutet Vorläufer und wird in der Chemie allgemein als Bezeichnung für ein Molekül als Vorläufer verwendet, das durch eine Reaktion in ein Zielatom oder -molekül überführt wird. Ein Präkursor besteht aus einem Atom oder einem Molekül in Verbindung mit Seitengruppen, sogenannten Liganden. Mittels der Liganden können die Eigenschaften des Präkursors verändert werden. Als Ligand kann ein einzelnes Element eingesetzt werden, wie beispielsweise bei Halogeniden ein Halogen, aber der Ligand kann auch deutlich komplexer sein. Durch eine Energiezufuhr, meist durch Wärme, kann der Ligand abgetrennt werden und eine eventuell zusätzliche Reaktion initiiert werden, um das gewünschte Zielmolekül zu erhalten.

Im Rahmen des CVD-Prozesses (siehe Kapitel 2.2.2.2) kommen, neben gasförmigen, auch flüssige oder feste Präkursoren zum Einsatz. Diese werden in die Gasphase überführt, zu einem Substrat transportiert und dort abgeschieden. Auf dem Substrat, und je nach Variante auch in der Gasphase über dem Substrat, findet die Umwandlung durch Zersetzung des Präkursors zum Zielmolekül statt. Da die in der CVD eingesetzten festen Präkursoren oft sublimiert werden, sind sie für die Anwendung im Thermosublimationsdruck prinzipiell geeignet. Mit Präkursoren und ihrer Verarbeitung in der CVD können Schichten unterschiedlichster Zusammensetzung, wie Metalle, Carbide, Nitride, Oxide und Boride hergestellt werden [Maury 1996]. Präkursoren finden auch in anderen Verfahren, wie dem Drucken oder Beschichten, Anwendung. Dafür werden sie in den meisten Fällen gelöst, auf ein Substrat aufgebracht und anschließend durch eine geeignete, meist thermische, Nachbehandlung zum Zielmolekül umgewandelt. Hierbei ist ein Sublimieren des bereits auf das Substrat aufgetragenen Präkursors bei der Nachbehandlung nicht erwünscht. Damit ergeben sich unterschiedliche Anforderungen und Nutzungsmöglichkeiten für verschiedene Präkursoren und Verfahren.

Sind alle zur Bildung des Zielmoleküls benötigten Elemente schon im Präkursor vorhanden, wird der Begriff „single-source-precursor“ verwendet [Maury 1996]. Andernfalls müssen für die Reaktion weitere Reaktionspartner wie Wasser, Sauerstoff, komplexere Moleküle oder weitere Präkursoren hinzugefügt werden.

Die Anforderungen an Präkursoren zur Verwendung in der CVD, vor allem im Hinblick auf die Sublimation, werden im folgenden Kapitel 2.2.4.1 erläutert. Die einsatzbaren Methoden zur Bestimmung ihrer Flüchtigkeit werden in Kapitel 2.2.4.2 erläutert. Zur Herstellung von Metalloxiden sind vor allem die in der MOCVD eingesetzten Präkursoren interessant. Ein Überblick über diese und ihre Eigenschaften wird in Kapitel 2.2.4.3 gegeben.

2.2.4.1 Anforderungen an Präkursoren

Es existiert eine Reihe von Anforderungen an Präkursoren für die CVD. Die wichtigste Anforderung ist eine hohe Flüchtigkeit (englisch: volatility), um sie leicht in die Gasphase überführen zu können [Alexandrov 2009]. Maury [Maury 1996] nennt als Grenzwert für die Flüchtigkeit, dass ein Präkursor bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 0,1 Torr (entspricht ca. 0,13 mbar) in die Gasphase überführbar sein sollte. Dies ist für Präkursoren, die unter Umgebungsbedingungen gasförmig sind, gegeben. Bei flüssigen oder festen Präkursoren müssen die intermolekularen Kräfte gering sein, um sie leicht in die Gasphase überführen zu können. Daher müssen der Dipolcharakter und der Hang zur Polarisation

gering sein [Maury 1996]. Generell werden in der CVD flüssige Präkursoren bevorzugt, da diese gleichmäßiger und reproduzierbarer verdampft werden können als ein Feststoff [Hårsta 1999].

Sollte der Präkursor schlecht oder nicht flüchtig sein und stattdessen in den Reaktor eingespritzt oder als Aerosol zur Verfügung gestellt werden (siehe Kapitel 2.2.2.2), muss er flüssig oder löslich sein [Alexandrov 2009].

Eine weitere Anforderung an Präkursoren für die CVD ist die, dass diese bei der Verdampfungstemperatur stabil sein müssen [Alexandrov 2009]. Durch eine thermogravimetrische Analyse kann anhand der verbleibenden Restmasse die thermische Stabilität des Präkursors untersucht werden. Zwischen der Verdampfungs- und der Zersetzungstemperatur sollte ein großer Abstand bestehen, um diese Vorgänge in der CVD trennen zu können.

Des Weiteren sind noch Anforderungen wie hohe Reinheit, Zersetzung ohne Rückstände, Kompatibilität zu weiteren Präkursoren im Prozess, lange Haltbarkeit, keine Giftigkeit und geringe Produktionskosten zu erfüllen [Alexandrov 2009].

Um eine Zersetzung ohne Rückstände zu ermöglichen, müssen die bei der Umwandlung des Präkursors zum Zielmolekül frei werdenden Reste des Präkursors bei den gegebenen Prozessbedingungen gasförmig vorliegen, wodurch sie mit dem Gasstrom vom Substrat weg transportiert werden können [Alexandrov 2009]. Idealerweise trennt sich der gesamte Ligand ab und geht in die Gasphase über.

Je nach eingesetzter Verfahrensvariante der CVD variieren die Anforderungen an Präkursoren stark. Vor allem für die MOCVD und ALD werden sehr unterschiedliche Präkursoren benötigt [Alexandrov 2009]. Für die MOCVD müssen die Präkursoren große Liganden aufweisen, da diese meist den Dampfdruck erhöhen und sie den Präkursor weniger empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit machen. Die Zersetzungstemperatur sollte möglichst gering sein. Im Gegensatz dazu sollten Präkursoren für die ALD kleine Liganden, eine hohe Zersetzungstemperatur und eine hohe Reaktivität mit Feuchtigkeit aufweisen.

2.2.4.2 Bestimmung der Flüchtigkeit von Präkursoren

Es existieren mehrere Methoden, um die Flüchtigkeit zu messen und zu quantifizieren. Die Untersuchungen des Präkursors per thermogravimetrischer Analyse ist das einfachste Mittel, um seine Flüchtigkeit, genauer den Temperaturbereich der Verdampfung oder Sublimation in

einer bekannten Atmosphäre zu bestimmen [Alexandrov 2009]. Eine mögliche genauere Quantifizierung ist die Angabe einer Temperatur, bei der ein bestimmter Anteil der Probenmasse sublimiert ist [Fahlman 2000]. Dieses Vorgehen ist aber wenig verbreitet. Die Versuchsparameter haben einen teils deutlichen Einfluss auf den Verlauf der Messung. So kann beispielsweise die Heizrate [Arii 2003], die Verwendung eines offenen oder geschlossenen Probenbehälters [Arii 2003], die Art des Spülgases [Jasim 1985] oder dem Spülgas zugesetzte Feuchtigkeit [Arii 2006] den bestimmten Temperaturbereich beeinflussen oder sogar statt einer Sublimation zu einer Zersetzung führen.

Ein genaueres Maß für die Flüchtigkeit ist der Dampfdruck. Je höher der Dampfdruck, desto schneller verdampft bzw. sublimiert ein Stoff. Allerdings ist dieser nicht einfach zu bestimmen und die Angaben des Dampfdrucks eines bestimmten Präkursor variieren in der Literatur erheblich [Alexandrov 2009]. Der Dampfdruck steigt mit der Temperatur, aber nicht linear. Damit ist der Dampfdruck bei verschiedenen Referenztemperaturen nicht geeignet, um Präkursoren zu vergleichen. Erst wenn eine Reihe von Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen gemacht wurde, kann aus dem Logarithmus des Dampfdrucks und dem Kehrwert der Temperatur eine Dampfdruckgleichung bestimmt werden (siehe Gleichung 2.2) [Alexandrov 2009]. Dabei ist P der Dampfdruck, T die Temperatur in Kelvin und A und B einheitenlose materialspezifische Parameter. Typischerweise wird der Dampfdruck in mmHg angegeben.

$$\text{Log}_{10}P = A - B/T$$

Gleichung 2.2

Eine weitere Kenngröße für die Flüchtigkeit ist die Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpie, also die benötigte Energie, um die Phasenumwandlung durchzuführen [Alexandrov 2009]. Je geringer diese ist, desto leichter ist ein Stoff sublimierbar. Einige Arbeiten geben einen Überblick über verschiedenste Präkursoren und deren Sublimationsenthalpie [Chickos 2002, Fahlman 2000, Hill 1993]. Allerdings haben die verwendete Methode und die Bezugstemperatur einen sehr großen Einfluss auf den bestimmten Wert der Sublimationsenthalpie. Die Literaturangaben unterscheiden sich daher teilweise um den Faktor 10 und können nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden.

Trotz der genannten Einschränkungen können mit allen drei Methoden - der Thermogravimetrie, dem Dampfdruck und der Sublimationsenthalpie - Präkursoren untereinander verglichen werden und Trends festgestellt werden. Dies ist meist jedoch nur im Rahmen einer einzelnen Übersichtsarbeit gegeben, die eine Methode zur Bestimmung der Flüchtigkeit bei konstanten Versuchsbedingungen zur Charakterisierung der betrachteten

Präkursoren einsetzt. Insgesamt ist die Vergleichbarkeit zwischen Angaben aus verschiedenen Arbeiten oft eingeschränkt.

2.2.4.3 Präkursoren für Metalloxide

Für Metalloxide werden Präkursoren eingesetzt, die das gewünschte Metall und einen entsprechenden Liganden enthalten. Beispiele sind Alkoxide, Alkylamide, Alkyle, Carboxylate, β -Diketonate und andere Verbindungen [Alexandrov 2009]⁵. Häufig wird dabei der Begriff des metallorganischen Präkursors, wie er in der MOCVD eingesetzt wird, verwendet. Dieser ist im engeren Sinne durch eine Metall-Kohlenstoff-Verbindung im Molekül definiert. Diese Definition wurde aber ausgeweitet und es werden auch Verbindungen des Metalls mit Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff zu den metallorganischen Präkursoren gezählt. Wenn im Präkursor schon eine Verbindung zwischen Metall und Sauerstoff besteht, ermöglicht dies die Erzeugung von Metalloxiden bei niedrigeren Temperaturen und einer geringeren Defektdichte als aus anderen Verbindungen [Bloor 2011].

Präkursoren für Metalloxide weisen allerdings generell einen niedrigen Dampfdruck auf, wodurch sie nicht immer in klassischen CVD-Anlagen eingesetzt werden können. Die notwendige Temperatur zur Überführung in die Gasphase grenzt dann schon an die Zersetzungstemperatur [Hill 1993]. Zwar kann durch die Reduzierung des Umgebungsdrucks diese Temperatur herabgesetzt werden, aber auch dies ist nur in gewissen Grenzen möglich. So ist anhand einiger Beispiele zu sehen, dass die notwendige Temperatur um ca. 30 bis 40 % reduziert werden kann, wenn von Umgebungsdruck auf den Bereich von 10^{-2} mbar reduziert wird [Tiitta 1997]. Daher werden für Metalloxide häufig auch flüssige oder gelöste Präkursoren eingesetzt und diese in den Reaktor eingespritzt oder ein Aerosol erzeugt (siehe Kapitel 2.2.2.2). In diesem Fall ist die Flüchtigkeit nur noch eine untergeordnete Anforderung an den Präkursor.

Wenn sich Sublimationstemperatur und Zersetzungstemperatur überschneiden, können die beiden Vorgänge auch dadurch getrennt werden, dass sie in unterschiedlichen Atmosphären stattfinden. So wird gezeigt, dass ein Präkursor für Zinkoxid in einer inerten Atmosphäre durch Temperaturerhöhung sublimiert und bei der Zugabe von Wasserdampf im gleichen Temperaturbereich zersetzt werden kann [Arii 2006]. Dies wird auch in der CVD angewandt.

⁵ Wenn nicht anders angegeben, stammen die Informationen in diesem Unterkapitel aus dieser Quelle.

Die hauptsächlich in der CVD für Metalloxide verwendeten Präkursoren sind Alkylamide, Alkoxide und β -Diketonate, daneben finden Halogenide, Alkyle und Carboxylate und weitere Anwendung. Die vereinfachten Strukturformeln dieser Präkursoren sind in Abbildung 2.15 dargestellt. Das M steht dabei für das Metall. Je nach Oxidationsstufe des Metalls werden entsprechend viele Liganden benötigt. Durch die Variation des Rests (in der Abbildung mit R gekennzeichnet) beziehungsweise die Wahl des Halogens im Falle der Halogenide (X in der Abbildung), können unterschiedlichste, teils beliebig komplexe Varianten des Präkursors erzeugt werden.

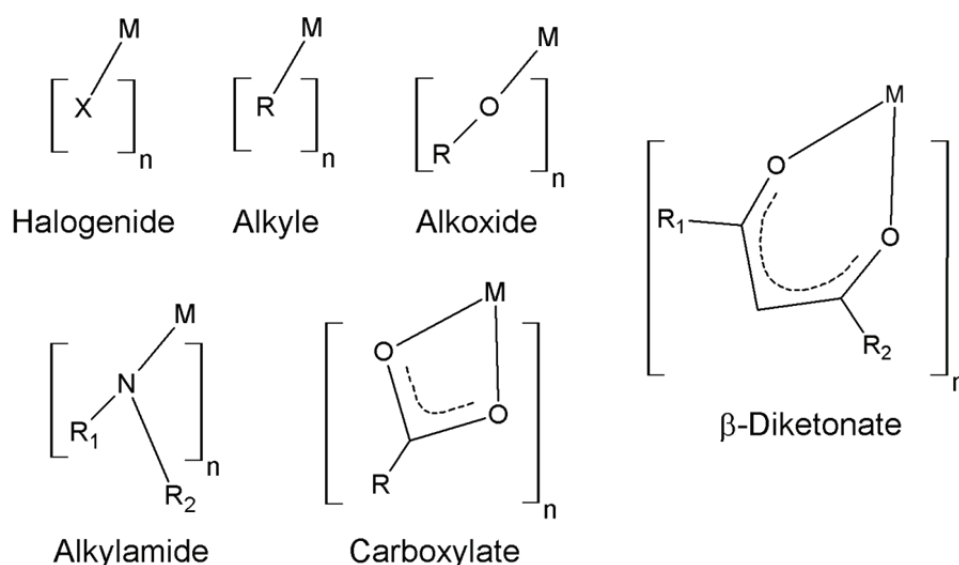


Abbildung 2.15: Vereinfachte Strukturformeln verschiedener Präkursoren (in Anlehnung an [Alexandrov 2009]). Dabei steht M für ein Metall, X für ein Halogen und R für einen Rest.

Alkylamide werden durch den im Liganden vorhandenen Stickstoff vor allem für Metallnitride eingesetzt. Für Metalloxide sind sie noch wenig erforscht und es existieren nur einzelne Präkursoren, die zum Teil auch nicht flüchtig sind. Alkoxide sind deutlich besser zur Herstellung von Metalloxiden geeignet, da sie eine Metall-Sauerstoff-Bindung enthalten und so hochreine Metalloxide hergestellt werden können. Im Allgemeinen haben sie einen hohen Dampfdruck und sind nicht sehr stabil unter Wärmeeinwirkung, womit sie sich schon bei niedrigen Temperaturen zersetzen. Durch eine hohe Reaktivität mit Wasser und Sauerstoff haben sie eine verringerte Haltbarkeit und sind kompliziert zu handhaben. β -Diketonate sind thermisch sowie gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff stabil und zeigen generell eine hohe Flüchtigkeit im Vergleich zu anderen Präkursoren für die MOCVD. Eine Übersicht über viele Varianten dieses Präkursors gibt [Binnemans 2005]. Die am meisten verbreitete Variante ist das Acetylacetonat (acac), welches Methylgruppen ($-\text{CH}_3$) als Reste beinhaltet. Bei den fluorhaltigen Varianten Trifluoracetylacetonat (tfac) und Hexafluoracetylacetonat (hfac) werden eine beziehungsweise beide Reste am acac durch CF_3 ersetzt. Die Variante 2,2,6,6-

tetramethyl-3,5-heptanedionato (tmhd) trägt Butylgruppen ($-C_4H_9$) als Reste. Generell weisen hfac und tfac anhand der thermogravimetrischen Analyse wie auch der bestimmten Sublimationsenthalpie eine höhere Flüchtigkeit auf als acac, da das Fluor an den äußeren Enden der Liganden die intermolekulare Anziehung verringert [Fahlman 2000]. Allerdings besteht dann das Problem, dass nach der Zersetzung noch ein sehr hoher Fluoranteil in der Schicht zu finden ist. Dies kann durch die Zugabe von Wasser bei der Reaktion verringert werden. Eine Vergrößerung des Liganden von acac auf tmhd ergibt auch eine leichte Erhöhung der Flüchtigkeit, was durch komplexere Liganden noch weiter erhöht werden kann. Durch die hohe thermische Stabilität der β -Diketonate sind Kohlenstoffreste in der hergestellten Schicht möglich.

Carboxylate wie das Acetat (dabei ist der Rest eine Methylgruppe) können auch eingesetzt werden, weisen aber eine schlechtere Flüchtigkeit und geringere thermische Stabilität auf als β -Diketonate [Bloor 2011]. Alkyle sind zwar flüchtig, benötigen aber eine zusätzliche Sauerstoffquelle, da im Präkursor kein Sauerstoff vorhanden ist, und sind sehr reaktiv. Sie werden daher vor allem für die ALD eingesetzt. Halogenide weisen meist nur eine sehr geringe Flüchtigkeit auf und benötigen ebenfalls eine Sauerstoffquelle. Sie werden daher meist in der ALD oder in Druck- und Beschichtungsverfahren eingesetzt.

Für weitere Varianten der β -Diketonate und andere Präkursoren wird an dieser Stelle auf [Alexandrov 2009, Binnemans 2005, Bloor 2011, Tiitta 1997] verwiesen. Aussagen über deren Flüchtigkeit und Vergleiche mit anderen Liganden gibt es kaum in der Literatur. Diese existieren meist nur für bestimmte Metalle oder bestimmte Liganden und die Übertragbarkeit ist eingeschränkt.

2.3 Thermosublimationsdruck für das funktionale Drucken

Es gibt verschiedenste Veröffentlichungen, welche die Anwendung eines Thermotransfer- oder Thermosublimationsprozesses für gedruckte, elektrisch funktionale Schichten beschreiben. In diesem Kapitel wird der Stand der Literatur zusammengefasst und untersucht, ob der Thermosublimationsdruck bereits zur Herstellung von Metalloxidschichten verwendet wurde. Dabei sind alle Arten von Metalloxidschichten interessant, da deren Herstellung auf elektrisch funktionale Metalloxide übertragen werden kann.

In verschiedenen Patenten wird als mögliches Verfahren zur Aufbringung einer elektrischen, funktionalen Schicht der Thermosublimationsdruck erwähnt. So wird ein Sicherheitsmerkmal für Wertpapiere bestehend aus zwei Halbleiterschichten beschrieben, die unter anderem im

Thermosublimationsdruck aufgebracht werden könnten [Pflughoeft 2013]. In den Beispielen wird nur die Herstellung einer Formulierung für den Inkjet-Druck beschrieben. Der Thermosublimationsdruck wird an anderer Stelle explizit als Verfahren zum Aufbringen von elektrischen, funktionalen Schichten für leitende, halbleitende oder isolierende Schichten aus Polymermaterialien beschrieben [König 2005]. Auch der Thermotransferdruck wird dort als mögliches Verfahren beansprucht.

In einigen Patenten wird auch der Thermotransferdruck als Verfahren zur Aufbringung einer elektrischen, funktionalen Schicht beschrieben. So wird beschrieben, dass eine leitende, organische Schicht für eine OLED unter anderem per thermisch induziertem Transferdruck übertragen werden könnte [Pakbaz 2003]. Als Verfahren zur Aufbringung der Farbschicht für ein OLED-Display ebenfalls der Thermotransferdruck beansprucht [Chin 2008].

In anderen Arbeiten werden für das funktionale Drucken Prozesse ähnlich denen verwendet, wie sie in Kapitel 2.1.4 für den Thermotransfer- oder Thermosublimationsdruck für Textilien beschrieben sind. So wird beispielsweise unter Einwirkung von Druck und Wärme eine zuvor strukturierte, mit Farbmolekülen gemischte Polymerschicht übertragen und diese zur Herstellung von OLEDs verwendet [Wu 2000]. Es wird in der Arbeit zwar der Begriff „dye diffusion thermal transfer“ verwendet, was im Deutschen dem Thermosublimationsdruck entspricht, aber in der Arbeit wird eine Diffusion zwischen zwei unter Kontakt stehenden Materialschichten als treibende Kraft genannt.

Des Weiteren gibt es verschiedene, dem Thermosublimationsdruck oder Thermotransferdruck ähnliche Beispiele für das funktionale Drucken unter Nutzung eines Lasers als Energiequelle zur Übertragung von Material. In einem Übersichtsartikel zur organischen Elektronik wird unter anderem die thermische Übertragung von organischen Materialien beschrieben [Forrest 2004]. In der dortigen Definition und allen gegebenen Beispielen wird ein Geber (englisch: Donor) in direktem Kontakt mit dem Substrat gebracht und das Material durch Ablation vom Geber- auf das Empfängermedium transferiert. Der Begriff Ablation beschreibt allgemein eine Wegnahme oder ein Ablösen, in physikalischen Prozessen aber meist ein Verdampfen von Material, womit es begrifflich nahe am Prozess des Thermosublimationsdrucks ist. Die Begriffe Sublimation oder Verdampfen werden dabei nicht explizit zur Beschreibung genutzt. Im Kontext der vakuumbasierten Beschichtungsverfahren wird Ablation als Übertragungsverfahren verstanden, bei dem ein Plasma zwischen Geber und Substrat entsteht, in dem das Material dann übertragen wird. Die Entstehung eines Plasmas erfordert sehr viel mehr Energie als das einfache Überführen eines Materials in die Gasphase. Da als Energiequelle zur Übertragung in allen Beispielen Laser eingesetzt werden, auch wenn die Möglichkeit anderer strukturierter Wärmequellen erwähnt wird, ist davon auszugehen,

dass der Übertragungsprozess meist mit einer Plasmaentstehung verknüpft ist. Andere Autoren geben an, dass vom Laser zersetzte organische Materialien in der Schicht Gasblasen bilden, welche die festen Bestandteile der Schicht wegschleudern [Blanchet 2003]. Insgesamt scheinen die physikalischen Zusammenhänge beim thermischen Transfer noch nicht gut verstanden zu sein [Shtein 2004]. In den genannten Beispielen werden Polymere für elektrische Leiter oder Halbleiter übertragen und auf diesem Wege Transistoren hergestellt. Im Allgemeinen werden dafür die Verfahren LIFT und LITI verwendet (siehe Kapitel 2.2.3.3).

So werden Metallschichten [Bohandy 1986] und organische Leiter [Blanchet 2003] im Vakuum oder auch Tinten für leitfähige Schichten aus nanopartikulärem Silber in Umgebungsatmosphäre [Piqué 2013] mit Lasern strukturiert auf Substrate übertragen. In einer anderen Arbeit wird mit Hilfe eines Lasers im Vakuum eine reine Metalloxidschicht per Laserablation von einem Glaträger auf einen bis zu 300 µm entfernten Empfänger übertragen [Zergioti 1998]. In den verschiedenen Werken wird fast ausschließlich von einem Transfervorgang auf Basis von Ablation gesprochen und es besteht meist Kontakt zwischen dem Farbband und dem Substrat. In einer Arbeit werden im Vakuum über eine Distanz von unter 10 µm organische Materialien für OLEDs übertragen, wobei hier ausnahmsweise von einer Vakuumsublimation gesprochen wird [Boroson 2005]. Eine Absorptionsschicht im Geber wird mit einem Laser punktuell erwärmt und dadurch das organische Material sublimiert.

Eine Variante der Lasertransfers bietet die Firma Aurentum unter der Bezeichnung „LaserSonic“ an, um unter anderem Leiterbahnen auf Solarzellen aufzubringen [Hennig 2012]. Dabei wird ein endloses, transparentes Übertragungsband direkt vor der Übertragung mit einer metallhaltigen Tinte beschichtet. Ein Laserstrahl wird durch das Übertragungsband in die Tinte eingekoppelt und löst dann Tropfen aus dieser heraus. Diese Tropfen werden kontaktlos, ähnlich dem Inkjet-Druck, auf das Substrat übertragen.

Beim MAPLE-DW, ein mit dem LIFT-Verfahren verwandter Prozess, wird eine Mischung aus Metalloxidpulver und einem Polymer als Binder in Lösung auf einen Glaträger aufgebracht, über einem Substrat platziert und dann mit einem Laser durch den Glaträger hindurch übertragen [Piqué 1999]. Dabei kann ein Spalt von bis zu 100 µm zwischen Geber und Empfänger bestehen. Die Übertragung basiert darauf, dass der Laser in den Binder einkoppelt, diesen schlagartig in gasförmige Moleküle zersetzt und damit die Metalloxidpartikel vom Glaträger zum Substrat schleudert. Die übertragene Schicht besteht dann aus einer porösen Struktur von Metalloxidpartikeln und Resten des Binders. Um im gezeigten Beispiel eine gute elektrische Funktionalität bei einem Kondensator zu erzielen, muss die übertragene Schicht noch nachträglich ausgeheizt werden, um die Binderreste zu

entfernen und die Schicht zu verdichten. Es kann auch ein Präkursor als Binder eingesetzt werden [Chrisey 2000]. In einem Übersichtsartikel zu verschiedenen digitalen Verfahren zur Materialübertragung sagen die Autoren explizit, dass beim MAPLE-DW das eigentliche zu übertragende Material beim Übertragen nicht verdampft und auch nicht in seiner Zusammensetzung verändert wird [Hon 2008]. Es wird nur der Binder während der Übertragung zersetzt. Es handelt sich damit nicht um ein Übertragungsverfahren, das auf einer Verdampfung oder Sublimation von einem Geber und anschließender Kondensation oder Desublimation der zu übertragenden Schicht auf einem Empfänger basiert.

Zusammenfassend lässt sich zu Anwendungen von Thermosublimationsdruck für das elektrisch funktionale Drucken in der Literatur sagen, dass lediglich Polymere in einem Verfahren, das explizit als Thermosublimationsdruck bezeichnet wurde, verarbeitet wurden. Weitere Veröffentlichungen, vor allem das LIFT-Verfahren und verwandte Laserprozesse betreffende Werke und verschiedenste Patente sprechen allgemein von einem thermisch induzierten Transfer von Material oder einem Transferdruckverfahren, aber nicht von einem Verdampfen oder Sublimieren. Wenn angegeben basiert der Übertragungsprozess auf einer Ablation. Nur in einer Arbeit wird die Übertragung von organischen Materialien per Sublimation im Vakuum beschrieben. Die einzigen Metalloxide betreffenden Veröffentlichungen, behandeln einen laserinduzierten Transfer von Metalloxiden als Pulver in einem Binder, der auch ein Präkursor sein kann, oder dem Transfer einer reinen Metalloxidschicht. Eine Sublimation oder Verdampfung wird dabei nicht genutzt, sondern es wird die Zersetzung des Binders in gasförmige Bestandteile zur Induzierung der Übertragung genutzt. Auch wird kein reiner Präkursor übertragen, sondern dieser lediglich zum Füllen der Poren des Pulvers genutzt.

Damit wurde in der Literatur keine Anwendung des Thermosublimationsdrucks zur Herstellung von Schichten aus Metalloxiden gefunden. Auch die Anwendung von Präkursoren wurde nur in einem Spezialfall der laserbasierten Verfahren dokumentiert, wobei dort pulverförmiges Metalloxid das eigentlich zu übertragende Material darstellte und der Präkursor nur als Hilfsmittel verwendet wurde.

3. Charakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die hergestellten Schichten und Bauteile wie auch die verwendeten Präkursoren und hergestellten Materialbänder charakterisiert. Die dafür genutzten Verfahren zur mikroskopischen Charakterisierung, zur Analyse der Zusammensetzung und zur elektrischen Charakterisierung werden in diesem Abschnitt erläutert. Zusätzlich werden die eingesetzten Geräte und Messvorschriften angegeben und auf eventuelle Besonderheiten und Annahmen eingegangen.

3.1 Mikroskopie

Unter dem Begriff Mikroskopie werden hier verschiedenste hochauflösende, direkt abbildende oder bildgebende Verfahren zusammengefasst, angefangen von der klassischen Mikroskopie über die optische Profilometrie bis hin zur Rasterelektronenmikroskopie. Im Rahmen dieser Arbeit dienen sie zur Charakterisierung von Schichten und Strukturen aus Präkursoren und Metalloxiden verwendet. Es erfolgt hier eine kurze Auflistung der verwendeten Verfahren und Geräte.

Mikroskopaufnahmen der hergestellten Metalloxidschichten und Übersichtsaufnahmen der gesamten Bauteile wurden mit einem Mikroskop vom Typ DM4000M des Herstellers Leica Microsystems CMS [Leica 2013] angefertigt. Mit der zugehörigen Gerätesoftware wurden auch die lateralen Abmessungen von gedruckten Strukturen, wie zum Beispiel die Breite einer Linie, bestimmt. Für Probenflächen, die über die mit einem Bild erfassbare Fläche hinausgehen, konnten mittels eines motorisierten Probentischs aus Einzelbildern zusammengesetzte Übersichtsaufnahmen angefertigt werden.

Die Bestimmung der Topografie der gedruckten Metalloxidschichten erfolgte mit dem Weißlichtinterferometer NewView 6300 [ZYGO 2005] des Herstellers Zygo. Mit diesem konnte an einer gedruckten Kante auch der Höhenunterschied zwischen Substrat und Schichtoberfläche und so die Dicke der Schicht bestimmt werden. Damit die Oberfläche der durchsichtigen Schicht erfasst werden konnte, wurden vor der Messung 40 nm Platin oder Gold aufgesputtert. Die Schichtdicke des Präkursors auf dem Materialband wurde per konfokaler Mikroskopie mit dem optischen Profilometer Plu Neox [Sensofar 2009] des Herstellers Sensofar mit einem Objektiv mit 50-facher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0,95 bestimmt. Die hohe Apertur ist nötig, um die raue Oberfläche der Präkursorsschicht hoch aufgelöst erfassen zu können. Die Messung erfolgte am Übergang von der Präkursorsschicht zum Bereich, aus dem der Präkursor verdruckt wurde, also fehlt. Die

Nutzung von interferometrischen Methoden ist hier komplizierter, da sich die Wellung der als Träger verwendeten Folien störend auf die Messung auswirkt. Zur Funktionsweise der optischen Profilometer und deren Umsetzung in den Messgeräten sei beispielsweise auf [Bornemann 2014] verwiesen.

Um die hergestellten Schichten auf der Nanometerskala untersuchen zu können, wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet. Dafür wurden ausgewählte Proben gebrochen, sodass in einer schrägen Aufsicht die Bruchkante und die Oberfläche der gedruckten Metalloxidschicht per REM untersucht werden konnten. Verwendung fand dabei ein SU8000 [Hitachi 2011] von Hitachi High Technologies am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz. Zu den Grundlagen wird beispielsweise in [Skoog 1996] ein Überblick gegeben.

3.2 Probenzusammensetzung

Für diese Arbeit ist die Untersuchung der Zusammensetzung von Proben wichtig, um die Veränderung und Zersetzung des Präkursors im Rahmen des Herstellungsprozesses aufzuklären. Dies betrifft die eingesetzten Präkursoren und vor allem die daraus hergestellten Schichten. Dabei wird zum einen das Verhältnis der eingesetzten Metalle bei der Herstellung einer extrinsischen Dotierung untersucht. Zum anderen werden Präkursoren im Ausgangszustand als Pulver, nach dem Aufbringen aus Lösung auf ein Substrat, nach dem Verdrucken per Thermosublimationsdruck, sowie nach der Zersetzung in das gewünschte Metalloxid untersucht.

Dazu wurden die Methoden Thermogravimetrie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Infrarotspektroskopie und Röntgendiffraktometrie eingesetzt. In den folgenden Unterkapiteln werden diese erläutert.

3.2.1 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine Analysemethode, bei der die Gewichtsänderung einer Probe in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur gemessen wird. Durch die Wahl eines Spülgases können die Umgebungsbedingungen variiert werden. Typischerweise werden dazu inerte Gase wie Stickstoff oder Helium eingesetzt. Zu den Grundlagen der Methode sei beispielsweise auf eine Übersichtsarbeit verwiesen [Cammenga 1995].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die TGA im Labor für Polymorphism and Physicochemical Properties Characterisation der Merck KGaA durchgeführt. Einsatz fand ein TGA/DSC1 [Mettler-Toledo 2007] von Mettler-Toledo. Dabei wurde trockene, technische Luft als Spülgas und ein offener Probenbecher ohne Deckel verwendet. Der Probenraum wurde vor der Messung nicht evakuiert, wodurch evtl. am Präkursor angelagertes Wasser nicht entfernt wurde. Durch diese Versuchsparameter kommt die TGA den Bedingungen beim Thermosublimationsdruck so nah wie möglich. Die Messungen wurden bei 5 K/min und der maximal möglichen Aufheizgeschwindigkeit von 200 K/min durchgeführt.

3.2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Methoden der Röntgendiffraktometrie (englisch: X-ray diffraction, XRD) dienen zur Aufklärung der Struktur, vor allem von Festkörpern mit kristallinen Strukturen. Zu den Details des Verfahrens sei beispielsweise auf Spieß et al. [Spieß 2009] verwiesen.

Zur Messung wird monochromatische Röntgenstrahlung verwendet, deren kurze Wellenlänge vergleichbar mit den Größenordnungen im Kristall ist. Die Strahlung tritt in Wechselwirkung mit den Elektronen im Material und wird abgelenkt, genauer gesagt gebeugt, und dann von einem Detektor gemessen. Damit beruht das Verfahren auf dem Phänomen der Röntgenbeugung. Durch die regelmäßigen Strukturen in kristallinen Materialien entstehen Interferenzen bei bestimmten Winkeln. Das Ergebnis der Messung wird als Intensität über dem Beugungswinkel dargestellt. Der Beugungswinkel wird mit 2θ angegeben, wobei θ der Einfallswinkel gemessen zur Oberfläche ist.

Die XRD wurde im XRD-Labor der Central Analytical Services der Merck KGaA durchgeführt. Für die Messung von dünnen Schichten wurde ein X'Pert Pro Reflexionsdiffraktometer [PANalytical 2013] des Herstellers PANalytical eingesetzt. Damit sich das Substrat, auf dem sich die zu untersuchende Schicht befindet, nicht störend auf die Messung wirkt, wurden Quarzgläser verwendet, die aus einem Einkristall geschnitten wurden. Durch deren bekannte und eindeutige Kristallinität können die dadurch verursachten Signale aus der Messung entfernt werden. Die Messung erfolgte im Bereich von $2\theta = 5^\circ$ bis 90° in einer Bragg-Brentano-Anordnung und das Substrat wurde während der Messung rotiert, um eventuell in einer Richtung ausgeprägte Strukturen erfassen zu können. Für die Untersuchung des Präkursorpulvers fand ein STADI P 611 KL [STOE 2014] von STOE Anwendung. Dabei wurde in Debye-Scherrer-Anordnung von 1° bis 90° gemessen. Die Messung und Auswertung erfolgte durch den zuständigen Laborleiter. Mit ihm wurde die Interpretation der Daten diskutiert.

3.2.3 Infrarotspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Infrarotspektroskopie und vor allem die Spezialformen der abgeschwächten Totalreflexion (englisch: attenuated total reflection, ATR) und der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) angewandt. Zu den Details sei auf die Fachliteratur verwiesen [Bougeard 1995, Gremlich 2000, Hertel 2010, Skoog 1996].

In der Infrarotspektroskopie wird eine Probe mit infrarotem Licht durchstrahlt, welches Moleküle und Bindungen in der Probe zu Schwingungen anregt und dabei absorbiert wird. Dadurch kann ein resultierendes, für verschiedene Bindungen charakteristisches, Spektrum bestimmt werden. Verschiedene in einer Probe vorkommende Moleküle verändern das Spektrum proportional zu ihrer Konzentration, wodurch neben einer Identifikation auch eine quantitative Analyse möglich ist. Es wird hier die Probe über die gesamte Schichtdicke analysiert. Unterschiede zwischen der Probenoberfläche und dem Kern können hier nicht ohne weiteres differenziert werden. Das Ergebnis der Messung wird als Transmissions- oder auch Absorptionsspektrum über der Wellenzahl aufgetragen.

Zur Untersuchung der Probenoberfläche und auch für dünne Proben von wenigen μm Schichtdicke kann die ATR eingesetzt werden. Dafür wird der Lichtstrahl im Winkel der Totalreflexion auf eine Probe mit niedrigem Brechungsindex gerichtet, indem die Probe gegen einen Lichtwellenleiter mit hohem Brechungsindex gepresst wird, in dessen Innern der Strahl in Totalreflexion geführt wird. Trotz der Totalreflexion im Lichtwellenleiter tritt der Strahl mit der Oberfläche der angespressten Probe bis zu einer Eindringtiefe von einigen μm in Wechselwirkung. Dabei absorbieren die in der Probe vorkommenden Moleküle den Strahl teilweise. Damit kann, wie in der klassischen Infrarotspektroskopie, ein Absorptionsspektrum aufgezeichnet werden. Die Wellenzahlen sind bei beiden Verfahren gleich, allerdings unterscheiden sich die Intensitäten. Im Fall von sehr dünnen Schichten, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, muss auf der vom Lichtwellenleiter abgewandten Seite der Probe eine nicht infrarotaktive Schicht, beispielsweise aus Gold, aufgebracht werden. Diese verhindert eine Veränderung des Spektrums, wenn die Probendicke kleiner als die Eindringtiefe ist.

Für dünne Proben von unter $1\ \mu\text{m}$ Schichtdicke kann auch die IRRAS eingesetzt werden. Dabei wird der Strahl in einem flachen Winkel auf eine Probe gerichtet. Auf der Unterseite der Probe befindet sich eine den Infrarotstrahl reflektierende Schicht, beispielsweise aus Gold, welche den Strahl reflektiert und noch einmal durch die Probe leitet. Durch den flachen Winkel und die doppelte Durchstrahlung der Probe wird die Signalausbeute erhöht.

Die Messungen wurden im Labor für Special Sample Analytics der Merck KGaA durchgeführt. Als Messgeräte für ATR und Transmissionsmessungen wurde Spektrometer vom Typ Tensor 27 [Bruker 2006] und Vertex 70 [Bruker 2014] der Firma Bruker eingesetzt. Der untersuchte Wellenzahlenbereich betrug 400 bis 4000 cm^{-1} , dies entspricht einem Wellenlängenbereich von 25 bis 2,5 μm . Die IRRAS-Messungen wurden mit einem Hyperion 3000 [Bruker 2013] der Firma Bruker mit einem Grazing-Angle-Objektiv durchgeführt, konnten aufgrund der eingesetzten Optik jedoch nur von 600 bis 4000 cm^{-1} erfolgen. Die Transmissionsmessungen des Präkursorpulvers erfolgten an einem Pressling mit Kaliumbromid (KBr) als Einbettungsmittel. Für ATR und IRRAS wurden die zu untersuchenden Schichten auf ein zuvor mit Gold besputtertes Substrat aufgebracht. Die Messungen führte Laborpersonal durch. Die Interpretation der Daten wurde mit dem zuständigen Laborleiter diskutiert.

3.2.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ist eine Analysemethode auf Basis des photoelektrischen Effekts zur Bestimmung der, im Oberflächenbereich einer Probe vorhandenen Elemente, deren Oxidationsstufen und Bindungstypen [Skoog 1996]. Die zu untersuchende Probe wird im Hochvakuum mit Röntgenstrahlung bestrahlt, welche in die Probe eindringt und Elektronen aus den inneren Orbitalen der vorhandenen Atomen schlägt. Diese treten als Photoelektronen aus einer Tiefe von etwa 5 bis 10 nm aus dem Festkörper aus und werden anschließend detektiert. Aus der bekannten Energie des Röntgenstrahls und der kinetischen Energie der detektierten Photoelektronen kann deren Bindungsenergie bestimmt werden. Als Ergebnis wird die Intensität der detektierten Elektronen über deren Bindungsenergie aufgetragen.

Mit dem Verfahren können alle Elemente außer Wasserstoff und Helium detektiert werden. Mit Hilfe elementspezifischer Sensitivitätsfaktoren und der Peakintensität bzw. der Fläche unter dem Signalpeak ist eine quantitative Auswertung der Messung möglich [Moulder 1995]. Damit wird die Stöchiometrie, das Mengenverhältnis der verschiedenen Stoffe, in Prozent der vorhandenen Atome (at%) angegeben. Dadurch, dass die Struktur eines Feststoffs an der Oberfläche von der im inneren Volumen leicht abweichen kann [Haeming 2014], ergibt sich eine gewisse Ungenauigkeit bei der Quantifizierung. Am Beispiel von verschiedenen Metalloxiden wie TiO_2 und ZrO_2 ist zu erkennen, dass die Bestimmung des Verhältnisses von Sauerstoffatomen zu Metallatomen mit einem Fehler von $\pm 5\%$ behaftet ist [Takeda 1999].

Ein erfasstes Signal für ein Element kann sich aus mehreren Einzelsignalen zusammensetzen, welche vom Bindungstyp abhängen. Durch die Annahme mehrerer idealer Signale kann versucht werden, das gemessene Signal zu beschreiben, was als Fitting bezeichnet wird. Die Bindungsenergie der Ersatzkurven kann dann zur Identifikation des Bindungstyps herangezogen werden. Aus der Fläche der Ersatzkurven kann schließlich ein quantitatives Verhältnis abgeschätzt werden.

Proben, die vor einer XPS-Untersuchung normaler Umgebungsluft ausgesetzt waren, zeigen in der Messung typischerweise Kohlenstoff auf der Oberfläche, was als Kohlenstoffverunreinigung bezeichnet wird [Banger 2011, Haeming 2014, Kim 1995, Takeda 1999]. Diese Verunreinigungen verfälschen das Messergebnis und machen die Auswertung per XPS oft kompliziert [Dupin 2000]. Bei Metalloxiden erklärt sich diese Verunreinigung dadurch, dass sich auf der Oberfläche der Schicht durch die Umgebungsfeuchte Hydroxyde bilden [Takeda 1999]. Daran lagern sich kohlenstoffhaltige Verunreinigungen, vor allem Kohlenwasserstoffe aus der Umgebung, an. Bei unterschiedlichen Prozessierungstemperaturen von Metalloxiden bilden sich unterschiedliche Verhältnisse von Hydroxyden zu voll oxidierten Metallen auf einer Probenoberfläche [Haeming 2014]. Das Abtragen der Schicht durch Sputtern ist ein Mittel, um Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen, sowie XPS-Messungen im tieferen Probenbereich durchzuführen. Allerdings wird durch die Energie der beim Sputtern eingesetzten, beschleunigten Ionen die Oberflächenordnung verändert und es ist bei manchen Elementen des Periodensystems eine Veränderung der chemischen Bindungen möglich.

Die XPS wurde am Fachgebiet Oberflächenforschung des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften an der TU Darmstadt durchgeführt. Als Messgerät wurde ein PHI 5000 Versa Probe [ULVAC-PHI 2007] von ULVAC-PHI eingesetzt. Dabei wurde eine monochromatische Al K-alpha Röntgenröhre und eine He-Dampfampe eingesetzt. Die Energieauflösung beträgt etwa $\Delta h\nu = 0,6$ eV. Die Messungen erfolgten in einem Vakuum von 10^{-9} mbar. Die Kalibrierung erfolgte mit Silberfolie, der Untergrund wurde mittels Shirley-Funktionen abgezogen und für die Fits wurden Voigt-Funktionen verwendet. Die Messungen und Fittings wurden von einem Mitarbeiter durchgeführt.

3.3 Elektrische Charakterisierung von Leitern

Die Bestimmung des spezifischen Widerstands gedruckter Leiter erfolgte im Falle von gedruckten Linien und Flächen unterschiedlich. Hier wird zuerst auf die Messung der Linien eingegangen, die Messung der Flächen wird weiter unten beschrieben.

Zwischen jeweils zwei, zuvor durch eine Schattenmaske gesputterte, Metallkontakte wurden unterschiedlich lange Linien gedruckt. Die Linien aus Metalloxid wurden bis auf die Metallkontakte gedruckt. Abbildung 3.1 zeigt links den Aufbau des Substrats mit den Metallkontakten und den aufgedruckten Linien. Der elektrische Widerstand der gedruckten Linien wurde mit einem 3458A Multimeter [Agilent 2011] von Agilent Technologies mittels der einfachen Zwei-Leiter-Messung bestimmt. Die Kontaktierung erfolgte mit Messspitzen in Nadelhaltern. Die Metallkontakte dienen als optische Hilfe zum Kontaktieren des durchsichtigen Metalloxids und verhinderten aufgrund ihrer im Vergleich zum Metalloxid hohen Leitfähigkeit, dass kleine Abweichungen der Nadelpositionen auf dem Metallkontakt einen signifikanten Einfluss auf den gemessenen Widerstand haben. Aus den einzelnen gemessenen Widerständen R_i , den bekannten Leiterlängen l_i und dem per Weißlichtinterferometer bestimmten Leiterquerschnitt A_l berechnet sich der spezifische Widerstand ρ des Metalloxids als Mittelwert aus allen gemessenen Linien der Anzahl n wie folgt:

$$\rho = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{R_i \cdot A_l}{l_i} \quad \text{Gleichung 3.1}$$

Der Abstand der Metallkontakte entspricht dabei der Leiterlänge l_i . Das Ergebnis wird in der Einheit Ωcm angegeben, wie sie in der Literatur für dünne, elektrisch leitende Schichten oder in der Siliziumtechnik üblichen ist und nicht in der eigentlich SI-konformen Schreibweise $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ [Schroder 2006].

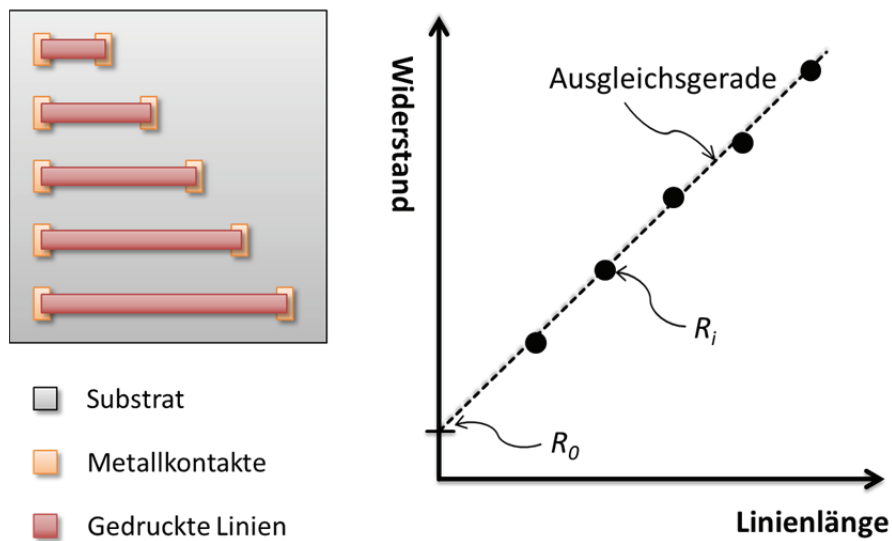


Abbildung 3.1: Links: Schematische Darstellung des Probenaufbaus zur Bestimmung des korrigierten spezifischen Widerstands auf Basis unterschiedlich langer, gedruckter Linien zwischen gesputterten Metallkontakten auf dem Substrat. Rechts: Darstellung der gemessenen Widerstände R_i über der Linienlänge l_i . Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Ordinatenachse ergibt für eine Linienlänge 0 den Widerstand R_0 des Messaufbaus und der Kontakte (in Anlehnung an [Schroder 2006]).

Diese einfache Widerstandsmessung berücksichtigt den Widerstand des Messaufbaus und den Kontaktwiderständen zwischen Nadel, Metallkontakt und Metalloxid nicht. Üblicherweise würde hier die Vier-Leiter-Messung angewendet, bei der mittels zwei Paaren aus Nadeln mit einem Paar ein bekannter Strom durch den zu messenden Leiter fließt und mit dem zweiten Paar die am Leiter abfallende Spannung bestimmt wird. Diese Methode stand nicht mit passenden Nadelhaltern zur Verfügung. Daher werden die gemessenen Widerstände der verschieden langen, gedruckten Linien über der Linienlänge aufgetragen. Eine Ausgleichsgerade durch die Widerstandswerte ergibt für einen Längenwert von 0 den Widerstand R_0 aus Messaufbau und Kontaktwiderständen. Ein Diagramm zur Veranschaulichung dieses Vorgehens ist in Abbildung 3.1 rechts zu finden. Jetzt kann der um R_0 korrigierte spezifische Widerstand ρ_{kor} des Metalloxids mittels

$$\rho_{kor} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{(R_i - R_0) \cdot A_l}{l_i} \quad \text{Gleichung 3.2}$$

berechnet werden. Dieses Vorgehen entspricht der Transferlängenmethode (englisch: transfer length method), beschrieben beispielsweise in [Schroder 2006], wobei dort siliziumbasierte Halbleiter charakterisiert werden und zusätzliche Besonderheiten des Halbleiters und dessen Herstellung beachtet werden müssen.

Im Rahmen der Versuche wurden auch unterschiedlich breite Linien bei konstanter Länge von 1 mm gedruckt. Die erreichten Werte für ρ waren vergleichbar.

Die zweite angewandte Möglichkeit zur Bestimmung des spezifischen Widerstands gedruckter Leiter basiert auf gedruckten Flächen, deren laterale Ausdehnung sehr viel größer ist als ihre Dicke. Unter dieser Bedingung kann mit der Methode der Vier-Punkt-Messung oder nach der Methode von van der Pauw der spezifische Widerstand einer Schicht bestimmt werden [Schroder 2006, Van der Pauw 1958]. Beide Methoden bestimmen den spezifischen Widerstand unabhängig vom Widerstand des Messaufbaus und des Kontaktwiderstands. Die Vier-Punkt-Messung eignet sich vor allem bei bekannten lateralen Abmessungen der Schicht und bekannten Platzierungspunkten der Nadeln auf der Fläche. Es müssen mehrere Korrekturfaktoren für die geometrischen Zusammenhänge aus Fläche und Nadelpositionen berechnet werden. Bei geänderten Geometrien müssen diese neu berechnet werden. Für kleine und in ihrer Abmessung variierende Flächen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden (siehe dazu Kapitel 5.1.1.3), eignet sich die Methode nach van der Pauw besser. Zum Messen werden auf einer lateral beliebig ausgeprägten, geschlossenen Fläche vier Nadeln am Rand der Fläche positioniert (siehe Abbildung 3.2).

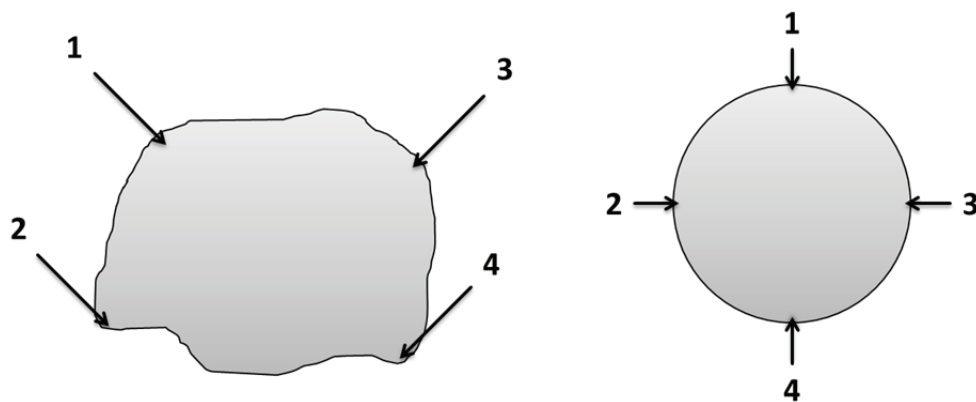


Abbildung 3.2: Eine lateral beliebig ausgeprägte, geschlossenen Fläche (links) sowie eine kreisförmige Fläche (rechts) an deren Rand vier Nadeln positioniert werden um den spezifischen Widerstand nach van der Pauw zu bestimmen (in Anlehnung an [Schroder 2006]).

Zwischen den Nadeln 1 und 2 fließt ein bekannter Strom durch die Fläche und zwischen den Nadeln 3 und 4 kann eine Spannung bestimmt werden. Der Quotient aus der Spannung V_{34} ⁶ und dem Strom I_{12} ergibt einen Widerstand $R_{12,34}$. Durch Vertauschen der Kontakte wird der zweite Widerstand $R_{23,41}$ bestimmt. Ein Korrekturfaktor F korrigiert die Probengeometrie. Er

⁶ Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Spannung das in der englischsprachigen Fachliteratur übliche Symbol V verwendet und nicht das im Deutschen übliche U .

ist 1, wenn der Quotient $R_r = R_{12,34}/R_{23,41}$ aus den beiden Widerstandswerten 1 ist, was bei quadratischen oder kreisförmigen Proben der Fall ist. Er wird kleiner 1, wenn der Quotient aus den beiden Widerständen nicht 1 ist, also die Fläche nicht quadratisch oder kreisförmig ist. Der spezifische Widerstand ρ_{kor} der Fläche mit einer Schichtdicke d ergibt sich damit zu:

$$\rho_{kor} = \frac{\pi}{\ln 2} d \frac{(R_{12,34} - R_{23,41})}{2} F \quad \text{Gleichung 3.3}$$

Dieser beinhaltet aufgrund des Messverfahrens nicht den Widerstand des Messaufbaus und den Kontaktwiderstand und erhält hier, zur Vergleichbarkeit mit der Widerstandsbestimmung von gedruckten Linien, auch den Hinweis auf die Korrektur im Index.

Die elektrischen Messungen erfolgten immer an Luft unter einer UV-freien Beleuchtung.

3.4 Elektrische Charakterisierung von Halbleitern

Zur Charakterisierung einer Halbleiterschicht in einem TFT werden dessen Ausgangs- und Transferkennlinien gemessen. Dies geschah im Rahmen dieser Arbeit mit einem B1500A Semiconductor Device Analyzer [Agilent 2008] von Agilent Technologies. Zur Bestimmung der Ausgangskennlinie wird zwischen Drain- und Source-Elektrode eine Spannung V_{DS} schrittweise von einem minimalen bis zu einem maximalen Wert erhöht. Um ein mögliches Hystereseverhalten zu untersuchen, erfolgt anschließend eine Reduzierung von V_{DS} zurück bis zum Minimum. Im Rahmen dieser Arbeit wurde V_{DS} in 1 V-Schritten von -10 V bis +30 V variiert. Gleichzeitig wird zwischen Gate- und Source-Elektrode mittels der Spannung V_{GS} ein konstantes Feld erzeugt. Dieser Vorgang wird für verschiedene Werte von V_{GS} wiederholt; hier 0, 10, 20 und 30 V. Dabei wird immer der zwischen Drain- und Source-Elektrode fließende Strom I_{DS} gemessen. Der Vorgang zur Bestimmung der Transferkennlinie ist ähnlich. Hier wird bei einer konstanten Spannung über den Kanal das auf ihn wirkende elektrische Feld geändert. Dazu wird V_{GS} in kleinen Schritten variiert (hier 1 V-Schritte zwischen -10 V und 30 V und wieder zurück) und dieser Vorgang für verschiedene V_{DS} (hier 5 V und 30 V) wiederholt. Auch hier wird dabei I_{DS} gemessen. Abbildung 3.3 zeigt beispielhaft eine Transfer- und Ausgangskennlinie.

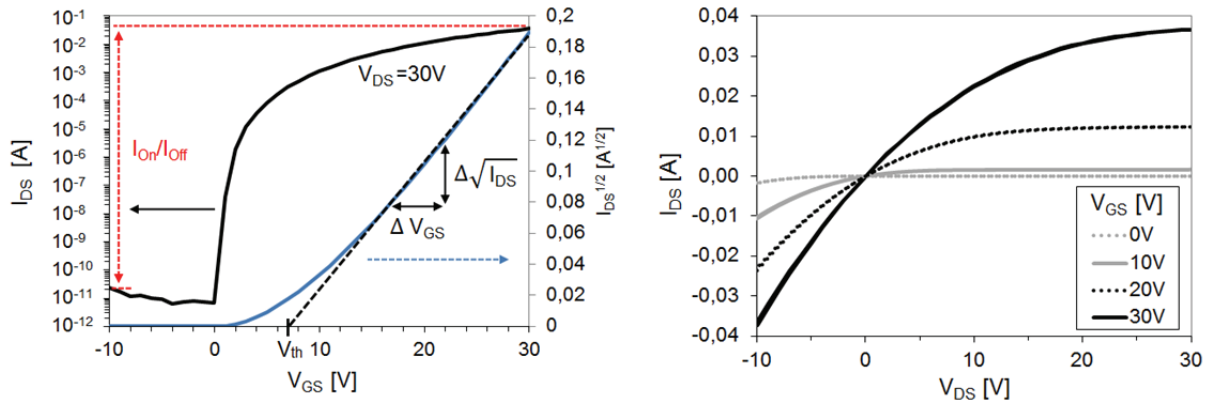


Abbildung 3.3: Beispielhafte Transferkennlinie (links) und Ausgangskennlinie (rechts) (in Anlehnung an [Fortunato 2012]). In der Transferkennlinie sind das On/Off-Verhältnis I_{on}/I_{off} und die Schwellspannung V_{th} eingezeichnet.

Es lassen sich verschiedene Zusammenhänge in den Kennlinien beobachten, mit deren Hilfe die Qualität des TFTs beurteilt werden kann. In der Ausgangskennlinie sollte bei $V_{DS} = 0\text{ V}$ der Strom $I_{DS} = 0\text{ A}$ sein. Zusätzlich sollten Spannung und Strom in diesem Bereich ein lineares Verhältnis aufweisen. Kontaktwiderstände zwischen den Source- und Drain-Elektroden und dem Halbleiter können dieses ideale Verhalten verhindern [Wager 2008]. Der Bereich, in dem der Strom linear ansteigt, bezeichnet den linearen Bereich, welcher auch ohmscher Bereich genannt wird, da sich der TFT hier wie ein Widerstand verhält. Der danach folgende Bereich, in dem der Strom von V_{DS} unabhängig ist, wird als der gesättigte Bereich bezeichnet. Hier steigt der Strom im idealen Fall quadratisch mit $(V_{GS} - V_{th})$ an [Sze 2007]. V_{th} bezeichnet dabei die Schwellspannung, deren Extraktion nachfolgend erläutert wird. Abbildung 3.3 (rechts) zeigt eine beispielhafte Ausgangskennlinie mit nahezu idealem Verhalten.

Aus der Transferkennlinie lassen sich verschiedene Kennwerte eines TFTs extrahieren. Der bei $V_{DS} = 30\text{ V}$ maximal fließende Strom I_{DS} wird als On-Strom I_{on} und der minimale als Off-Strom I_{off} bezeichnet. Der Quotient aus I_{on} und I_{off} ergibt das On/Off-Verhältnis I_{on}/I_{off} an. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ströme bei $V_{GS} = 30\text{ V}$ bzw. -10 V als I_{on} bzw. I_{off} protokolliert und nicht das Maximum bzw. Minimum von I_{DS} gesucht. Dies wird in Abbildung 3.3 (links) dargestellt.

Die Darstellung der Transferkennlinie aus $\sqrt{I_{DS}}$ über V_{GS} wird genutzt, um die Schwellspannung V_{th} und die Mobilität μ zu extrahieren [Keil 2013]. Dazu wird die Kennlinie in Sättigung, also mit der höchsten Spannung V_{DS} (in diesem Fall 30 V) gewählt. Hier wird eine Ausgleichsgerade in die Kennlinie gelegt, wie in Abbildung 3.3 (links) gezeigt.

Der Schnittpunkt der Geraden mit der X-Achse ergibt V_{th} . Mit der Steigung der Geraden, in Abbildung 3.3 als $\Delta\sqrt{I_{DS}}$ über ΔV_{GS} dargestellt, sowie der Kanallänge L , der Kanalweite W , der Dicke des Dielektrikums d_d , der relativen Permittivität $\epsilon_r = 3,7$ des Dielektrikums SiO_2 und der elektrischen Feldkonstanten ϵ_0 kann dann die Mobilität μ im gesättigten Bereich mit Gleichung 3.4 bestimmt werden.

$$\mu = \frac{2d_d L}{W \epsilon_0 \epsilon_r \left(\Delta\sqrt{I_{DS}} / \Delta V_{GS} \right)^2} \quad \text{Gleichung 3.4}$$

Dieses Vorgehen zur Bestimmung von V_{th} und μ ist nur eines neben vielen anderen Möglichen [Ortiz-Conde 2002, Sze 2007]. Die Werte zur ermittelten Schwellspannung weichen bei den verschiedenen Verfahren nur leicht voneinander ab, die ermittelte Mobilität kann deutlich unterschiedlich sein, vor allem wenn sie im linearen statt im gesättigten Bereich bestimmt wurde. Zum Vergleich mit Literaturwerten ist die hier ermittelte Schwellspannung daher geeignet. Üblicherweise wird in der Literatur die Mobilität auch im gesättigten Bereich bestimmt, womit auch hier die Vergleichbarkeit gegeben ist.

Die Messungen erfolgten in einer Glovebox in Argonatmosphäre unter UV-freier Beleuchtung.

3.5 Elektrische Charakterisierung von Isolatoren

Zur Charakterisierung von isolierenden Schichten in einem Kondensator sind die Impedanzspektroskopie sowie Durchschlags- und Leckstrommessungen erforderlich.

Mit Hilfe eines ModuLab Materials Test System [Solartron 2010] von Solartron Analytical wurde eine Impedanzspektroskopie der hergestellten Kondensatoren durchgeführt. Die Kontaktierung der beiden Elektroden des Kondensators erfolgt außerhalb des eigentlichen Kondensatorbereichs mit Hilfe von Messspitzen. Zur Messung wird ein sinusförmiges elektrisches Wechselfeld mit einer Amplitude von 0,5 A angelegt, dessen Frequenz von 1 MHz bis 10 Hz variiert wird. Gemessen wird die Phasenverschiebung φ und der Betrag der Spannung, die durch das Dielektrikum verursacht werden. Der Quotient aus der Wechselfeldspannung und dem Wechselstrom ist die Impedanz Z , die dann als komplexe Funktion der Frequenz angegeben werden kann. Unter der Annahme eines einfachen Ersatzschaltbildes aus einem Kondensator und einem parallelen Widerstand, welcher den Leckstrom durch das Dielektrikum beschreibt, kann dann die Kapazität C des Kondensators mittels Gleichung 3.5 berechnet werden. Dabei ist ω die Kreisfrequenz der Messfrequenz.

$$C = \frac{1}{\sqrt{Z^2 \cdot \omega^2 \cdot \left(1 + \frac{1}{(\tan\varphi)^2}\right)}} \quad \text{Gleichung 3.5}$$

In Abbildung 3.4 wird ein Beispiel einer Impedanzmessung gezeigt. Zu erkennen sind der Betrag der Impedanz $|Z|$ und die Phasenverschiebung φ aufgetragen über der Messfrequenz. Ein idealer Kondensator würde für $|Z|$ eine Gerade mit Steigung 1 und für φ eine horizontale Gerade bei -90° aufweisen. Mit dem in Abbildung 3.4 gezeigten Ersatzschaltbild ergeben sich die blauen Kurven, die das Verhalten des realen Kondensators sehr gut abbilden. Die kleine Abweichung vom idealen Kondensator über 100 kHz wird durch den Widerstand R_0 aus dem Kontaktwiderstand und dem Messaufbau inklusive dem Widerstand der beiden Kondensatorelektroden verursacht. Da dieser gering ist, wird er bei der Kapazitätsbestimmung nicht berücksichtigt. Bei niedrigen Frequenzen ist eine größere Abweichung vom idealen Kondensator zu erkennen, die durch den Leckstrom durch das Dielektrikum verursacht und durch den Parallelwiderstand R_1 repräsentiert wird. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Kapazität bei einer Frequenz von 10 kHz bestimmt, da hier der Einfluss des parallelen Widerstands minimal ist und $|Z|$ und φ am ehesten dem idealen Kondensator entsprechen.

Als Kriterium für die Qualität eines Kondensators wurde im Rahmen dieser Arbeit der Wert der Phase bei 10 Hz Messfrequenz herangezogen. Wenn diese unter -80° fiel, wurde der Kondensator als defekt markiert und nicht weiter ausgewertet.

Anschließend kann mit Hilfe von Gleichung 2.1 die relative Permittivität ε_r des Dielektrikums aus der nach Gleichung 3.5 bestimmten Kapazität C bei 10 kHz, der Kondensatorfläche A_K und der per Weißlichtinterferometrie bestimmten Dicke d_d des Dielektrikums, sowie der elektrischen Feldkonstanten ε_0 berechnet werden.

Die Bestimmung des Leckstroms und der Durchschlagsspannung erfolgte in einer zweiten Messung mit Hilfe eines B1500A Semiconductor Device Analyzer [Agilent 2008] von Agilent Technologies. Dabei wird zwischen den beiden Elektroden des Kondensators eine Spannung angelegt. Diese wird von 0 V bis zum Durchbruch des Kondensators erhöht und der dabei fließende Strom gemessen. In Abbildung 3.5 ist ein Beispiel einer Durchschlagsmessung dargestellt. Der gemessene Strom ist hier bereits durch die Kondensatorfläche geteilt, was dann die Leckstromdichte ergibt. Deren Angabe erfolgt in der gängigen Literatur in A/cm². Wenn die Schichtdicke des Dielektrikums bekannt ist, kann die Leckstromdichte bei einer bestimmten Feldstärke angegeben werden; hier ist als Einheit MV/cm üblich. Die Spannung

bzw. Feldstärke, bei welcher der Strom sprunghaft ansteigt markiert das Versagen des Dielektrikums und wird als Durchschlagsspannung bzw. -feldstärke erfasst.

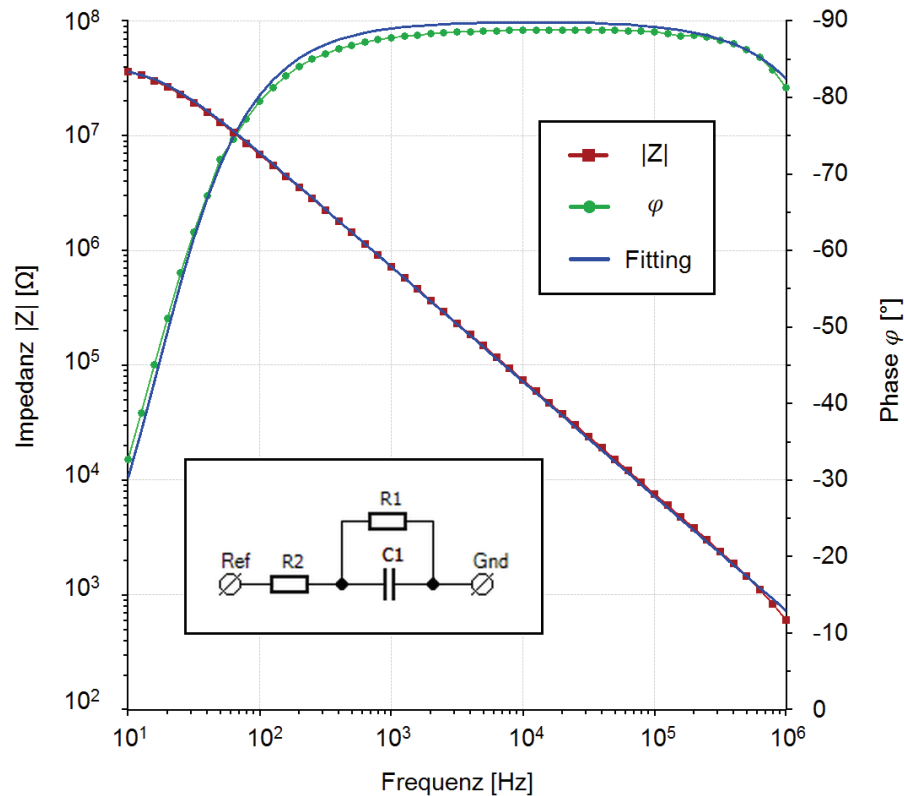


Abbildung 3.4: Beispielhafte Impedanzmessung. Gezeigt werden der Betrag der Impedanz und die Phasenverschiebung über der Messfrequenz. Zusätzlich ist das Ergebnis eines Fittings mit dem im eingesetzten Bild gezeigten Ersatzschaltbild.

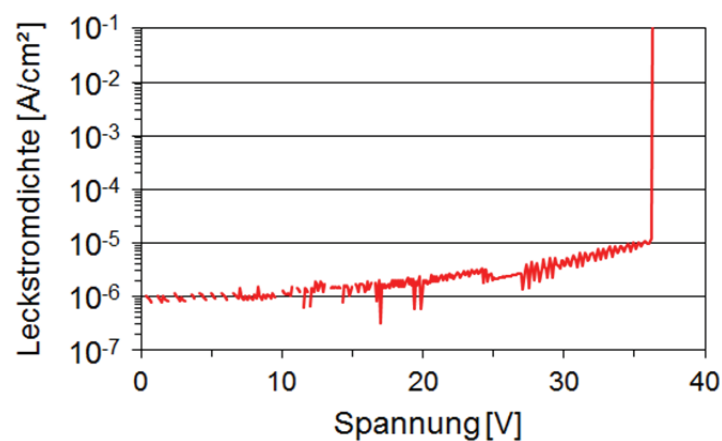


Abbildung 3.5: Beispielhaftes Ergebnis einer Durchschlagsmessung, bei dem die Leckstromdichte über der angelegten Spannung aufgetragen ist.

Die Messungen erfolgten in einer Glovebox in Argonatmosphäre unter UV-freier Beleuchtung.

4. Versuchsaufbau

Zu Beginn dieses Kapitels werden zuerst auf eine vorrausgegangene Machbarkeitsstudie sowie die darauf aufbauenden eigenen Vorversuche eingegangen. Anschließend erfolgt die Beschreibung des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten und verwendeten Versuchsaufbaus. Hierbei handelt es sich um einen Labordrucker auf Basis des Thermosublimationsdrucks, in dessen Entwicklung die Erkenntnisse aus der Machbarkeitsstudie und den Vorversuchen eingeflossen sind. Die Beschreibung der Druckversuche zur Herstellung verschiedener elektrisch funktionaler Schichten erfolgt in Kapitel 5.

4.1 Machbarkeitsstudie und Vorversuche

Eine Machbarkeitsstudie wurde schon vor Beginn dieser Arbeit getätigt. Sie hatte nur rudimentären Bezug zum Thermosublimationsdruck. Diese Machbarkeitsstudie wird in Kapitel 4.1.1 beschrieben und aus den Ergebnissen Schlussfolgerungen gezogen. Darauf aufbauend wurden zusätzlich eigene Vorversuche (siehe Kapitel 4.1.2) unternommen, in denen der Thermosublimationsdruck selbst angewandt wurde.

4.1.1 Machbarkeitsstudie

Die Idee zur Verwendung des Thermosublimationsdrucks für funktionale Materialien wurde von Dörsam, Dilfer und Hoffmann entwickelt. Im Rahmen der Projektarbeit im MerckLab haben Dilfer und Hoffmann eine Machbarkeitsstudie durchgeführt, um die prinzipielle Anwendbarkeit einer sublimationsbasierten Übertragung von Präkursoren für Metalloxide zu zeigen und erste Materialien auszuwählen. Diese wurde in einem der halbjährlichen Projekttreffen des MerckLabs [Dilfer 2011] vorgestellt und wird hier kurz wiedergegeben, da im weiteren Verlauf dieser Arbeit Erkenntnisse daraus verwendet werden.

Untersucht wurde Zinkoxid (ZnO) und dessen Anwendung als Halbleiter in TFTs. Dafür wurden die sublimierbaren Präkursoren Zink-Acetat ($\text{Zn}(\text{ac})_2$) und Zink-Acetylacetonat ($\text{Zn}(\text{acac})_2$) gelöst und per Spin-Coating oder einfaches Auftropfen auf einen Träger aufgebracht um ein Farbband herzustellen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird, da es sich nicht mehr um eine Farbe sondern ein funktionales Material handelt, der Begriff Materialband verwendet. Als Träger wurden ein Transferpapier aus dem Thermosublimationsdruck für Textilien (Jetcol von Coldenhove Paper) und eine Folie aus dem Thermotransferdruck aus PET verwendet. Letztere war Hostaphan TT von Mitsubishi Polyester Film GmbH. Es wird

hier zwar der Begriff Band verwendet, jedoch wurden Quadrate mit einigen cm Kantenlänge verwendet. Das Materialband mit der aufgetragenen Lösung wurde dann in einem Trockenschrank bei 60°C für 30 min getrocknet. Danach wurde das Materialband in einem Abstand von 1 mm zu einem Substrat positioniert und von hinten für weniger als eine Sekunde mit einem Lötkolben erwärmt. Als Temperatur des Lötkolbens wurde im Falle des Papiers 250°C, im Falle der Folie 220°C gewählt. Als Empfänger des sublimierten Präkursors wurde ein Substrat mit bereits aufgetragenen TFT-Strukturen zur Halbleiterentwicklung eingesetzt. Diese bestehen aus Gate-Elektrode, Dielektrikum und Source-Drain-Strukturen [Fraunhofer-IPMS 2014]. In Abbildung 4.1 ist der Versuchsaufbau dargestellt.

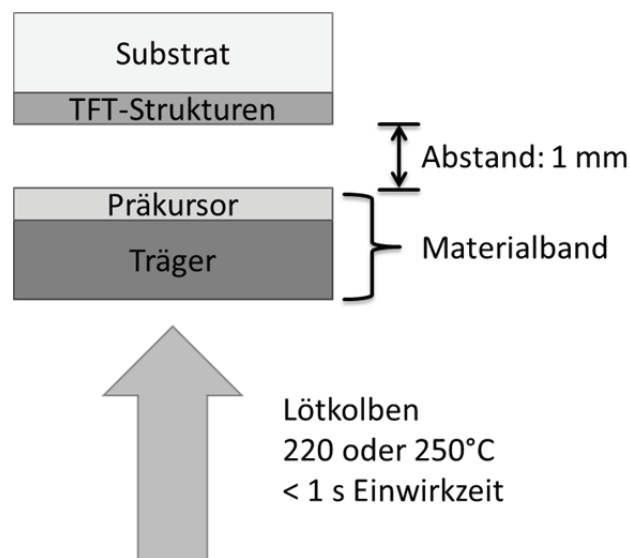


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der Machbarkeitsstudie. Dabei wurde der Präkursor auf einen Träger aufgebracht, 1 mm entfernt von einem Substrat mit TFT-Strukturen positioniert und von der Rückseite mit einem Lötkolben erwärmt.

Anschließend wurde der übertragene Präkursor für 5 min in einem UV-Trockenschrank unter einer eisdotierten Quecksilberdampf Lampe mit einer Intensität von 0,6 W/cm² zersetzt und die TFTs elektrisch charakterisiert. Dabei wurden Halbleitereigenschaften anhand der gemessenen Kennlinien festgestellt. Die besten elektrischen Eigenschaften wurden bei Verwendung der PET-Folie und Auftropfen der Präkursorlösung aus Zn(acac)₂ erzielt. Die erreichte Mobilität im gesättigten Bereich betrug bis zu 5 · 10⁻³ cm²/Vs, die Schwellspannung ca. 20 V und das On/Off-Verhältnis 10⁵. Die Ergebnisse variierten bei formal gleichen Versuchsparametern jedoch erheblich.

4.1.1.1 Schlussfolgerungen aus der Machbarkeitsstudie

Die Ergebnisse der Machbarkeitsstudie lassen sich als Ausgangspunkt für die weitere Prozessentwicklung verwenden. Dazu werden hier Details der Machbarkeitsstudie diskutiert und Schlussfolgerungen gezogen.

Die Folie als Träger führte zu besseren Halbleitereigenschaften als die Verwendung von Papier. Die Art des Trägers für das Materialband hatte also einen Einfluss auf das Versuchsergebnis. Dies liegt daran, dass der gelöste Präkursor bei der Herstellung des Materialbands in das poröse Papier eindringt. Bei der Übertragung im Textildruck werden Farbband und Substrat für mehrere Sekunden zusammengepresst und erwärmt. Dabei können die Farbmoleküle aus dem Papier in das Substrat diffundieren. Bei der kurzzeitigen Erwärmung im hier beschriebenen Versuch wird nur ein Teil des Präkursors den Weg aus dem Papier in den Luftspalt und zum Substrat finden. Dagegen stellt eine glatte Folie als Träger den Präkursor direkt an ihrer Oberfläche für den Übertragungsprozess zur Verfügung.

Ein Auftropfen des Präkursors auf den Träger führte zu besseren Ergebnissen als ein Auftragen durch Spin-Coating. Dies lässt sich durch die deutlich dickere Präkursorschicht beim Auftropfen erklären. Dadurch ist auch die auf das Substrat übertragene Präkursorschicht dicker und es steht eine dickere Halbleiterschicht mit mehr Ladungsträgern zur Verfügung.

Die Versuchsparameter zur Übertragung des Materials waren ungenau definiert und die Ergebnisse variierten erheblich. Dies wird vor allem durch die ungenau eingestellte Zeit der Wärmeeinwirkung und den nur grob definierten Abstand zwischen Materialband und Substrat verursacht werden. Für eine Anwendung des Verfahrens zur Herstellung von elektrisch funktionalen Schichten muss die Übertragung zusätzlich strukturiert erfolgen. Dafür sind eine Positionierung und ein Transport von Materialband und Substrat erforderlich.

$\text{Zn}(\text{acac})_2$ führte zu besseren Ergebnissen als $\text{Zn}(\text{ac})_2$. Dies lässt sich dadurch erklären, dass $\text{Zn}(\text{acac})_2$ bei niedrigeren Temperaturen sublimiert. Per Thermogravimetrie lässt sich der Temperaturbereich der Sublimation für $\text{Zn}(\text{acac})_2$ mit 110 bis 200°C [Arii 2006] abschätzen, wobei der von $\text{Zn}(\text{ac})_2$ bei 200 bis 300°C liegt [Arii 2003]. Durch diesen Temperaturunterschied wird im Falle von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ eine größere Menge Präkursor auf das Substrat übertragen. Zusätzlich könnte auch die anschließende Zersetzung des Präkursors unter UV-Licht beim Acetat anders verlaufen als beim Acetylacetonat und dadurch unterschiedliche elektrische Eigenschaften entwickeln.

4.1.2 Vorversuche

Basierend auf der Machbarkeitsstudie und den daraus gezogenen Schlussfolgerungen wurden eigene Vorversuche zum Thermosublimationsdruck von Präkursoren für Metalloxide durchgeführt. Diese Versuche fanden unter Verwendung eines Druckkopfs und eines wie ein Farbband aufgebauten Materialbandes statt. Sie sind somit deutlich näher am Prozess des Thermosublimationsdrucks als die zuvor gezeigte Machbarkeitsstudie. Im Folgenden werden die eingesetzten Materialien und der Versuchsaufbau, die erzielten Ergebnisse und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen beschrieben.

4.1.2.1 Eingesetzte Materialien und Versuchsaufbau

Als Präkursor für Zinkoxid wurde, wie schon zuvor, $\text{Zn}(\text{acac})_2$ eingesetzt, da dieser bei niedrigeren Temperaturen sublimiert als $\text{Zn}(\text{ac})_2$. Zusätzlich wurden zwei verschiedene Präkursoren für Indiumoxid verwendet, um in der Mischung mit $\text{Zn}(\text{acac})_2$ IZO herzustellen. Diese waren Indium-Acetylacetonat ($\text{In}(\text{acac})_3$) und Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)indium(III) ($\text{In}(\text{tmhd})_3$).

Die in der Machbarkeitsstudie als Träger für das Materialband verwendete PET-Folie ist nur bis ca. 220°C stabil. Da metallorganische Präkursoren bei Umgebungsdruck zur schnellen Sublimation jedoch hohe Temperaturen benötigen (siehe Kapitel 2.2.4), müssen Träger eingesetzt werden, die für höhere Temperaturen geeignet sind. Die Option, diese, wie in Kapitel 2.1.6 beschrieben, mit einer thermischen Schutzschicht zu versehen wurde nicht wahrgenommen, da dies bei der Herstellung der Materialbänder sowie bei einer späteren Berechnung oder Simulation der Wärmeausbreitung im System einen weiteren Prozessschritt bzw. Variable hinzugefügt hätte. Stattdessen wurde Folie aus Polyimid (PI), in diesem Fall eine 50 µm dicke Folie des Typs Upilex-S [UBE 2014] von UBE oder eine 25 µm dicke Folie des Typs Kapton HN [DuPont 2011] von DuPont verwendet, da PI-Folien bis zu einer Temperatur von 400°C eingesetzt werden können. Es wurden auch Versuche mit anderen Materialien als Träger unternommen. Verschiedene PET-Folien, wie Optimont Print und Optimont 501 von Bleher Folientechnik oder Hostaphan TT und RN von der MITSUBISHI Polyester Film GmbH in Dicken von 4,5 bis 100 µm, als auch PEN-Folien vom Typ Teonex Q51 des Herstellers Teijin DuPont Films in 12 und 25 µm Dicke schmolzen am Druckkopf bevor der Präkursor $\text{Zn}(\text{acac})_2$ sublimieren konnte. Als temperaturbeständige Alternativen wurden ein 80 µm dickes Dünnglas von Corning sowie eine 30 µm dicke Aluminiumfolie getestet. Das Dünnglas konnte nicht verwendet werden, da der mögliche Biegeradius zu groß war, um es am Druckkopf entlang, sowie durch die Antriebseinheit für

das Materialband zu führen. Die Aluminiumfolie war zu glatt, um sie mit der Antriebseinheit zu fördern, da die Reibung zwischen Gummizylinder und Aluminiumfolie nicht ausreichte.

Zur Beschichtung ist das zuvor verwendete Spin-Coating nicht geeignet. Zum einen, weil damit sehr dünne Schichtdicken hergestellt werden, die dann beim Übertrag per Thermosublimationsdruck durch unvermeidbare Materialverluste noch dünner werden. Zum anderen können per Spin-Coating nur kleine rotierende Substrate beschichtet werden. Das in den Vorversuchen von Dilfer und Hoffmann verwendete Auftropfen der Lösung führte zwar zu dickeren Schichten, diese sind aber unregelmäßig und nicht reproduzierbar in ihrer lateralen Ausbreitung und Schichtdicke. Daher wurden zur Beschichtung des Trägers zwei gängige Verfahren verwendet, die auf bahnförmigen Substraten eingesetzt werden können. Zum einen der Tiefdruck, durchgeführt auf einer Probedruckmaschine F1 [IGT 2002] des Herstellers IGT, und zum anderen das Rakeln, durchgeführt mit einem Filmziehrahmen der Firma Lau. Im Tiefdruck wurde ein Druckzylinder mit $16 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ Schöpfungsvolumen verwendet. Dies führt unter der Annahme einer gleichwertigen Filmspaltung beim Übertrag zu einem ca. $8 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Nassfilm auf dem Träger des Materialbands. Der eingesetzte Filmziehrahmen hat Spalthöhen von 60 bis $100 \text{ }\mu\text{m}$, was vereinfacht angenommen zu entsprechend dicken Nassfilmen führt. Unter der stark vereinfachten Annahme, dass bei einer Lösung mit beispielsweise 3 wt% Feststoff nach dem Verdampfen der 97 wt% Lösemittel 3 % der Schichtdicke auf dem Träger verbleiben, führt dies im Falle des Tiefdrucks zu einer $0,24 \text{ }\mu\text{m}$ und im Falle des Filmziehrahmens mit $80 \text{ }\mu\text{m}$ Spalthöhe zu einer $2,4 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Präkursor-schicht. Im Falle der gerakelten Schicht wurde per konfokaler Mikroskopie eine Schichtdicke des Präkursors von $3 \pm 1,5 \text{ }\mu\text{m}$ auf dem Träger bestimmt.

Zum Drucken wurde der Druckkopf aus einer Thermodirektdruckeinheit vom Typ EPL1601T2 [Citizen 1995] des Herstellers Citizen Systems Japan (früher Matsushita) verwendet. Auf dem Druckkopf befinden sich auf einer Breite von 48 mm 384 Heizelemente, was einem Abstand von Heizelement zu Heizelement von $125 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. einer Auflösung von 200 dpi entspricht. Der Druckkopf wurde ausgebaut, da die Einheit für den Thermodirektdruck mit einem Gegendruckzylinder aus Gummi konzipiert ist und somit nicht für den Thermosublimationsdruck mit einem Spalt zwischen Materialband und steifem Substrat geeignet ist. Auf dem Druckkopf befindet sich in sehr kurzem Abstand von $3,5 \text{ mm}$ zur Linie der Heizelemente die 1 mm hohe Ansteuerungselektronik. Ohne Gegendruckzylinder verliert das Materialband den Kontakt zu den Heizelementen (siehe Abbildung 2.9 links zum ursprünglichen Aufbau mit Gegendruckzylinder). Daher wurden auf beiden Seiten der Linie der Heizelemente Bohrungen platziert, durch welche ein mittels einer Vakuumpumpe erzeugter Unterdruck das Materialband ansaugen kann. Dadurch wird trotz fehlendem Gegendruckzylinder ein Kontakt der Materialbands zu den Heizelementen

ermöglicht. In Abbildung 4.2 ist der Druckkopf mit den Bohrungen und einem angesaugten Materialband zu erkennen. Zu erkennen sind die Bohrungen auf beiden Seiten der Heizelemente, die schwarz verkapselte Ansteuerungselektronik, sowie ein angesaugtes Materialband aus gelbem Polyimid.

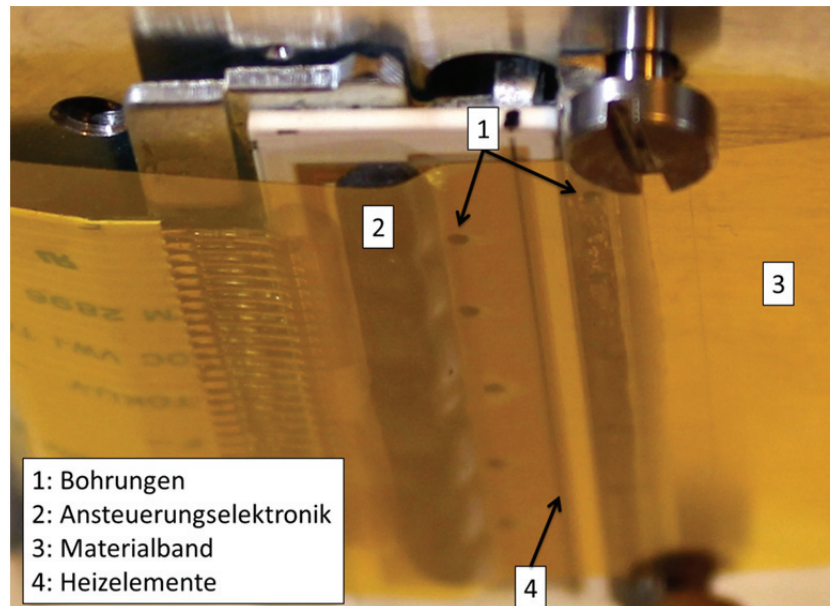


Abbildung 4.2: Ein Druckkopf aus einer EPL1601T2 Thermodirektdruckeinheit, integriert in den Versuchsaufbau für die Vorversuche. Das Materialband hat eine Breite von ca. 45 mm.

Das Materialband und ein Tisch zur Aufnahme eines Substrats wurden mit jeweils einer Antriebseinheit bestehend aus einem Schrittmotor, der über ein Getriebe einen Gummizylinder antreibt, bewegt. Diese Antriebseinheiten stammen aus den EPL1601T2 Thermodirektdruckeinheiten. Dadurch wurden Materialband und Substrat synchron und zeilenweise bewegt. Zur Ansteuerung der Schrittmotoren und des Druckkopfs wurde ein Computer mit einer Steuerungskarte mit digitalen Datenausgängen verwendet. Mittels eines in LabVIEW geschriebenen Programms konnte dann ein als Bilddatei vorliegendes Layout in Zeilen zerlegt und gedruckt werden. Der gesamte Aufbau wurde mit einem Aluminiumrahmen verbunden und eine Platine mit Schrittmotortreibern integriert. Der gesamte Aufbau wurde mit einem Aluminiumrahmen verbunden und eine Platine mit Schrittmotortreibern integriert. Der in den Vorversuchen verwendete Gesamtaufbau inklusive Druckkopf, Antrieben für Materialband und Substrattisch sowie Platine mit Schrittmotortreibern ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Da die Antriebe für Materialband und Substrat, sowie die Ansteuerung mittels LabVIEW und Steuerungskarte auch im späteren Prüfstand, auf dem die praktischen Ergebnisse dieser Arbeit realisiert wurden, verwendet wurden, wird auf deren detaillierte Beschreibung in Kapitel 4.2.2 verwiesen.

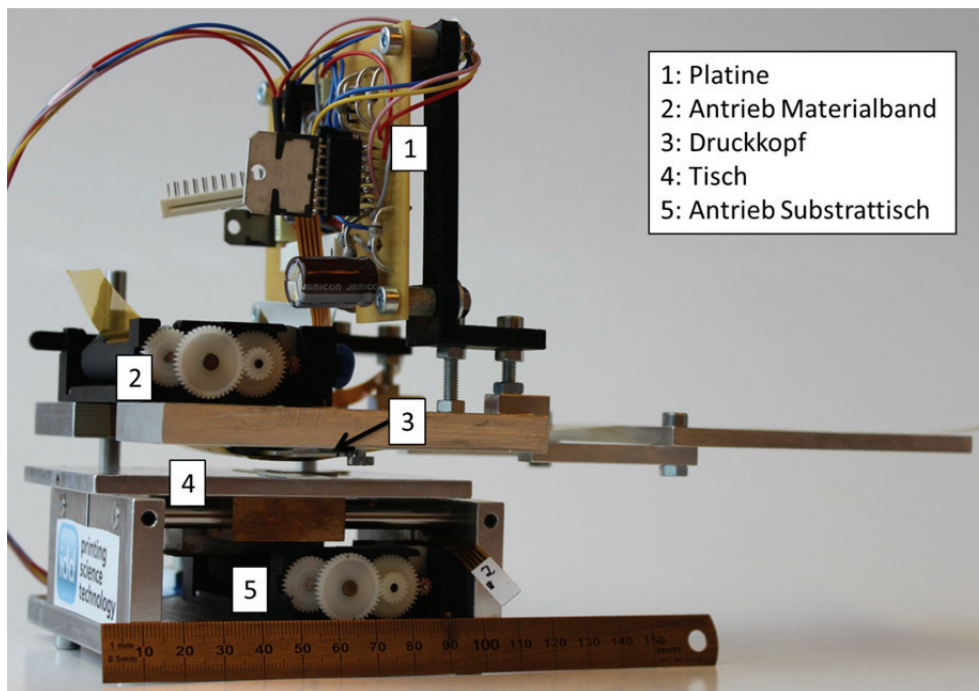


Abbildung 4.3: Versuchsaufbau, wie er für die Vorversuche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde.

Es wurde ein Substrat mit bereits aufgetragenen TFT-Strukturen zur Halbleiterentwicklung eingesetzt. Diese bestehen aus Gate-Elektrode, Dielektrikum und Source-Drain-Strukturen [Fraunhofer-IPMS 2014]. Die Nachbehandlung der gedruckten Schicht zur Zersetzung des Präkursors in das Metalloxid erfolgte im Falle von Zink für 5 min in einem UV-Trockenschrank. Zur Erhöhung der Sauerstofffehlstellen und damit Verbesserung der Halbleitereigenschaften wurden die Schichten anschließend für 1 min bei 325°C in Argon ausgeheizt. Dieses Vorgehen wurde von Keil [Keil 2013] in einer Parameterstudie an einem anderen Zinkoxid-Präkursor, der per Spin-Coating aufgebracht wurde, untersucht. Er zeigt, dass die Behandlung im UV-Trockenschrank das Substrat auf Temperaturen über 300°C erwärmte und die Zersetzung des Präkursors vor allem darauf zurückgeführt werden kann. Die Nachbehandlung in Argon erhöht die elektrische Leistungsfähigkeit des Zinkoxids deutlich. Im Gegensatz dazu wurden die Präkursorenmischungen für IZO in sauerstoffhaltiger Umgebungsluft auf einer Heizplatte bei 425°C ausgeheizt, da IZO nur durch die Bindung eines Teils der freien Ladungsträger durch Sauerstoff ein Halbleiterverhalten zeigt. Siehe dazu beispielsweise [Walker 2013].

4.1.2.2 Ergebnisse der Vorversuche

Mit dem zuvor beschriebenen Aufbau konnten auf den Substraten mit TFT-Strukturen ZnO-Schichten mit Halbleitereigenschaften hergestellt werden. Dafür kamen Materialbänder aus

50 μm dicken Polyimidfolien als Träger zum Einsatz, die im Tiefdruck mit $\text{Zn}(\text{acac})_2$, gelöst in 2-Methoxyethanol, beschichtet wurden. Die Übertragung auf das Substrat erfolgte bei einem Abstand von 0,3 bis 0,5 mm zwischen Druckkopf und Substrat und einer Heizzeit des Druckkopfs von 100 bis 120 ms. Die so hergestellten TFTs zeigten Mobilitäten von 2 bis $12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Wenn mehr Präkursor auf das Substrat übertragen wurde, konnte dieser Wert auf 60 bis $80 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, im Einzelfall auf $140 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gesteigert werden. Dies konnte erreicht werden, indem mehrmals übereinander oder bei Stillstand des Substrattransports Präkursor vom Materialband auf das Substrat gedruckt wurde. In Abbildung 4.4 werden per Mikroskop und REM angefertigte Aufnahmen einer hergestellten ZnO-Schicht auf einem Substrat gezeigt. Links liegt in einer Mikroskopaufnahme die gedruckte ZnO-Schicht als bläulicher Streifen quer im Bild über den Fingerstrukturen der Source- und Drain-Elektroden. Rechts ist die Aufsicht per REM auf eine Bruchkante quer durch einen solchen TFT dargestellt. Im Bild sind neben der ZnO-Schicht das Gate aus dotiertem Silizium (Si^{++}), das Dielektrikum aus Siliziumdioxid (SiO_2) und ein Teil der Source-Drain-Struktur aus Indium-Zinn-Oxid und Gold (ITO+Au) zu erkennen.

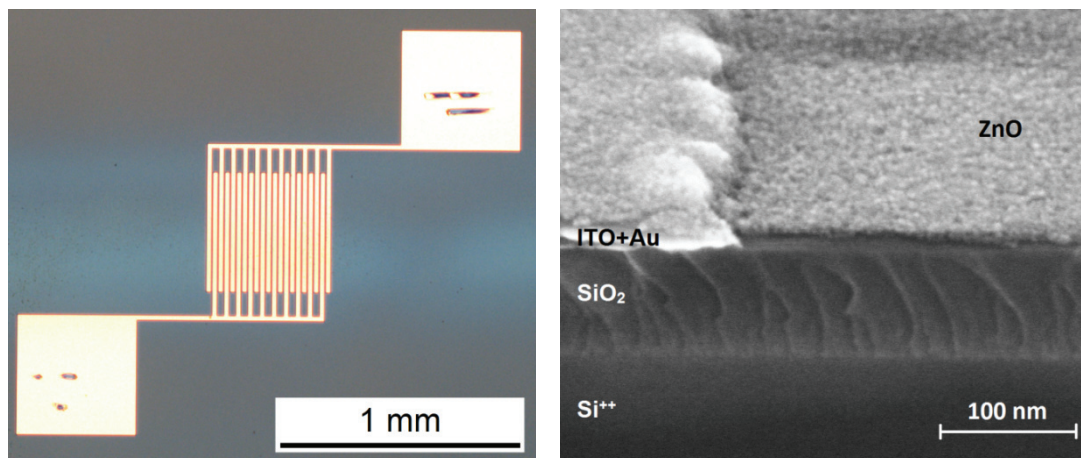


Abbildung 4.4: Aufnahmen eines per Thermosublimationsdruck und nachträglicher Behandlung in einem UV-Trockenschrank hergestellten TFTs per Mikroskop (links) und REM (rechts).

Die elektrische Charakterisierung erfolgte wie in Kapitel 3.4 beschrieben. Eine typische Ausgangs- und Transferkennlinie sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Als Materialband diente in diesem Fall eine im Tiefdruck mit $\text{Zn}(\text{acac})_2$ beschichtete 50 μm dicke Polyimidfolie. Es wurden drei Schichten auf das Substrat gedruckt und nach der letzten Schicht im UV-Trockenschrank sowie auf einer Heizplatte in Argon nachbehandelt.

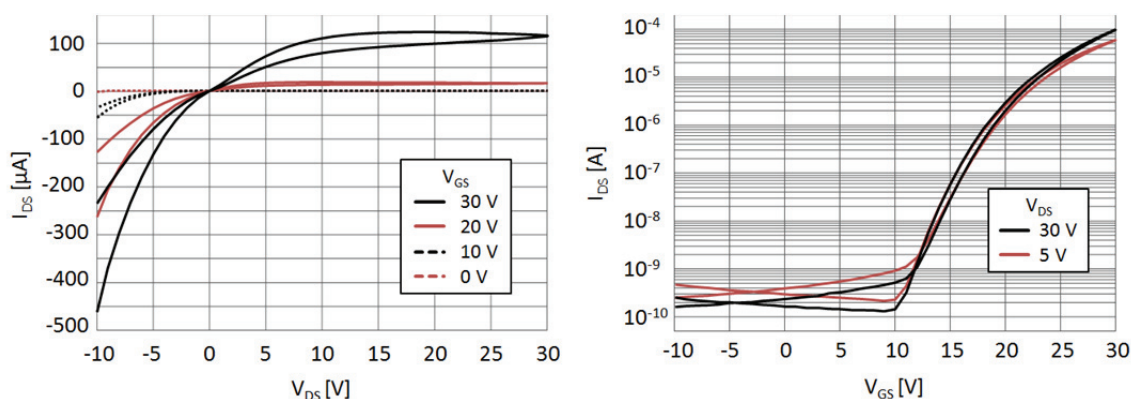


Abbildung 4.5: Ausgangs- (links) und Transferkennlinie (rechts) eines in den Vorversuchen hergestellten TFTs mit ZnO als Halbleiterschicht. Die in diesem Fall ermittelten Transistorparameter sind: 18,8 V Schwellspannung, $82 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ Mobilität und ein On/Off-Verhältnis von $1 \cdot 10^6$.

Die elektrischen Eigenschaften der Transistoren aus einem Druckversuch waren sehr unterschiedlich. Es fanden sich bei jedem Druckversuch neben guten Transistoren auch solche auf dem Substrat, die in den gemessenen Kennlinien kein oder ein schlechtes Halbleiterverhalten zeigten. Dies ist in einer unregelmäßigen Beschichtung des Materialbandes im Tiefdruck begründet. Die Verwendung des Filmziehrahmens zur Aufbringung des $\text{Zn}(\text{acac})_2$ auf die PI-Folie ergab deutlich homogenere Schichten, was sich auch im elektrischen Ergebnis widerspiegelte. Hier variierte die gemessene Mobilität einer im Thermosublimationsdruck hergestellten ZnO-Schicht nur zwischen 6 und $11 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ statt wie zuvor zwischen 2 und $12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Auch die Anzahl der funktionierenden Transistoren war hier deutlich höher.

Kleinere Abstände als 0,3 mm zwischen Druckkopf und Substrat waren nicht realisierbar, da das Materialband sonst in Kontakt mit dem Substrat kam. Größere Abstände führten dazu, dass der Präkursor weiter über das Substrat verteilt und die Schichten zu dünn wurden.

Eine dünnere Polyimidfolie im Materialband ermöglichte eine Reduktion der erforderlichen Heizzeit des Druckkopfs, um den Präkursor vom Materialband auf das Substrat zu übertragen. Eine Erhöhung der Heizzeit über die zur Sublimation des Präkursors nötige Zeit hinaus hatte keinen Effekt auf das Ergebnis.

Um halbleitende Schichten aus IZO herzustellen, wurde in einem ersten Versuch der Indiumpräkursor $\text{In}(\text{acac})_3$, basierend auf dem gleichen Ligand wie der Zinkpräkursor, verwendet. Beide wurden in 2-Methoxyethanol gelöst und im molaren Verhältnis von Indium zu Zink 60 zu 40 gemischt und auf den Träger aufgerakelt. Die Mischung sublimierte auch bei größeren Heizzeiten des Druckkopfs nicht vom Materialband, was durch die deutlich

höhere Sublimationstemperatur in der TGA von $\text{In}(\text{acac})_3$ im Bereich von 150 bis über 300°C [Utsunomiya 1971] verursacht werden sollte.

Als alternativer Präkursor fand $\text{In}(\text{tmhd})_3$ Verwendung, da dieser in der TGA im Bereich von 130 bis 220°C sublimiert, also bei niedrigeren Temperaturen als $\text{In}(\text{acac})_3$ [Utsunomiya 1971]. Da $\text{In}(\text{tmhd})_3$ und $\text{Zn}(\text{acac})_2$ nicht im gleichen Lösemittel lösbar sind, wurden die beiden Materialien in unterschiedlichen Lösemitteln gelöst. Eine Mischung entnetzt nach dem Auftragen auf die PI-Folie. Auch die Indiumlösung alleine entnetzt teilweise. Daher wurde zuerst die Zinklösung und danach die Indiumlösung aufgerakelt. Während dem Übertrag durch den Thermosublimationsdruck vermischen sich beide im Luftspalt wieder. Damit wurde ein Substrat bedruckt, die Schicht bei 425°C auf einer Heizplatte ausgeheizt und dann charakterisiert. Es wurden Mobilitäten von 0,4 bis $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gemessen. Beim Drucken von drei Schichten und anschließendem Ausheizen nach der letzten Schicht konnten 7 bis $16 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht werden. Die Zusammensetzung der gedruckten Schicht wurde per XPS untersucht. Direkt nach dem Thermosublimationsdruck, ohne Nachbehandlung der Schicht, betrug das Verhältnis von Indium zu Zink 73 zu 27. Nach dem Heizen der gedruckten Schicht bei 425°C betrug es nur noch 10 zu 90. Das bedeutet, dass der Indiumpräkursor beim Ausheizen auf der Heizplatte wieder sublimierte und damit für die funktionale Schicht verloren ging. Dies lässt sich dadurch belegen, dass eine Schicht aus $\text{In}(\text{tmhd})_3$, die per Thermosublimationsdruck vom Materialband auf ein Substrat übertragen wird, auf der Heizplatte bei 425°C erneut vollständig sublimiert. Auch eine Nachbehandlung im UV-Trockenschrank sowie Heizplattentemperaturen ab 150°C führen zum Sublimieren des Präkursors und damit keiner messbaren elektrischen Funktion. Das Substrat während des Druckvorgangs zu heizen, wie es bei den CVD-Verfahren (siehe Kapitel 2.2.2.2) der Fall ist, führt auch zum erneuten Sublimieren des Präkursors.

Als Vergleich zu den Ergebnissen aus dem Thermosublimationsdruck wurden mit den gleichen Präkursoren und Nachbehandlungsschritten Transistoren hergestellt, bei denen der Auftrag der Lösung auf das Substrat per Spin-Coating erfolgte. Dabei konnten aus $\text{Zn}(\text{acac})_2$ Transistoren mit einer Mobilität von 1 bis $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und aus einer Mischung von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ und $\text{In}(\text{tmhd})_3$ 1 bis $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht werden. Diese Werte sind sehr nah an denen, die per Thermosublimationsdruck von einer Schicht erreicht wurden. Aus einer Mischung von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ und $\text{In}(\text{acac})_3$ konnten Transistoren mit einer Mobilität von 0,3 bis $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ per Spin-Coating hergestellt werden.

4.1.2.3 Schlussfolgerungen aus den Vorversuchen

Der direkte Vergleich der per Thermosublimationsdruck und Spin-Coating hergestellten TFTs aus $\text{Zn}(\text{acac})_2$ sowie $\text{Zn}(\text{acac})_2$ und $\text{In}(\text{tmhd})_3$ zeigt, dass bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können. Dies zeigt, dass eine Herstellung von elektrisch funktionalen Metalloxidschichten aus Präkursoren mithilfe des Thermosublimationsdrucks möglich ist. Dabei fanden ein handelsüblicher Druckkopf und einfache, den im grafischen Drucken verwendeten Farbbändern ähnliche Materialbänder Anwendung.

Die per Spin-Coating von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ und $\text{In}(\text{acac})_3$ erreichte Mobilität zeigt das Potential bei der Verwendung von IZO als Halbleiter. Die im Vorversuch mit dem Druckkopf aus der Thermodirektdruckeinheit EPL1601T2 erreichte Temperatur genügte nicht zur Übertragung von IZO aus $\text{Zn}(\text{acac})_2$ und $\text{In}(\text{acac})_3$. Der verwendete Druckkopf ist für den Thermodirektdruck konzipiert, der bei deutlich niedrigeren Temperaturen als der Thermosublimationsdruck stattfindet (siehe Kapitel 2.1). Zusätzlich wurden die Heizelemente noch gekühlt, indem durch die Bohrungen, durch die ein Unterdruck das Materialband an den Druckkopf ansaugte, Luft strömte. Daher ist für weiterführende Versuche ein Druckkopf für den Thermotransfer- oder Thermosublimationsdruck erforderlich, da diese höhere Temperaturen erreichen können.

Zusätzlich war der bedruckbare Bereich in den Vorversuchen durch die Ansteuerelektronik in der Ebene der Heizelemente stark eingeschränkt. Ein Druckkopf sollte so aufgebaut sein, dass ein steifes Substrat direkt am Druckkopf entlang geführt werden kann. Dies ist bei Modellen mit an der Stirnseite oder einer Außenkante des Druckkopfs angeordneten Heizelementen der Fall (siehe Kapitel 2.1.5).

Der Tiefdruck zeigte als Verfahren zur Beschichtung der Materialbänder den Nachteil, dass die auf den Träger aufgebrachte Schicht und damit auch die per Thermosublimationsdruck hergestellte Schicht inhomogen und dünn waren. Ein Rakelprozess ergab im Labor eine gleichmäßigere und dickere Beschichtung. Der eingesetzte Filmziehrahmen der Firma Lau erzeugte allerdings nur mehrere schmale Streifen mit verschiedenen Schichtdicken nebeneinander. Zukünftig sollte daher eine Rakel eingesetzt werden, dass auf der gesamten benötigten Breite eine Schichtdicke herstellt.

Der Abstand zwischen Materialband und Substrat sollte möglichst klein und reproduzierbar einstellbar sein. In den Vorversuchen zeigte sich, dass bei größeren Abständen der Präkursor auf größere Flächen übertragen wurde und dann die Schichten dünner waren.

Dünnere Folien als Träger für das Materialband erforderten im Druckprozess niedrigere Heizzeiten zur Sublimation des Präkursors. Allerdings sind Folien, die dünner sind als die in den Vorversuchen eingesetzten 25 µm dicken Folien, als Bogen nur noch schwer zu handhaben. Die in Farbbändern typischen Foliendicken von 4 bis 6 µm (siehe Kapitel 2.1.6) sind im Labor als Bogen nicht zuverlässig handhabbar. Dies ist nur noch in Form von Rollen mit entsprechenden Maschinen zur Auf- bzw. Abwicklung und Beschichtung möglich.

Der permanente Luftzug durch Abzüge und Luftzuführung im Labor ergab nicht reproduzierbare Luftbewegungen im Druckspalt, die das Druckergebnis beeinträchtigten. Daher ist eine Einhausung gegen Zugluft erforderlich.

Bezüglich der Präkursoren lässt sich schlussfolgern, dass $\text{In}(\text{tmhd})_3$ nicht geeignet ist, da es bei der Nachbehandlung auf der Heizplatte wieder sublimiert. Die Versuche im Spin-Coating zeigten das Potential von IZO unter Verwendung von $\text{In}(\text{acac})_3$.

Es müssen Auswahlkriterien für Präkursoren zum Einsatz im Thermosublimationsdruck gefunden werden. Die Möglichkeit der Sublimation reicht hier nicht, wie sich am Beispiel von $\text{In}(\text{tmhd})_3$ zeigte. Alternativ muss ein anderer Weg zur Zersetzung des Präkursors gefunden werden, bei dem er nicht erneut sublimiert.

Die Präkursoren für Kombinationen aus verschiedenen Metalloxiden sollten sich in den gleichen Lösemitteln lösen, um das Mischungsverhältnis reproduzierbar herstellen zu können.

4.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Aufbauend auf den Ergebnissen und Schlussfolgerungen aus den Vorversuchen wurde ein finaler Versuchsaufbau realisiert, welcher im Folgenden vorgestellt wird. Die wichtigsten Komponenten des Labordruckers, wie Druckkopf, Antriebe und Ansteuerung, werden im Detail erläutert. Zusätzlich werden die Anforderungen und Auswahl der Präkursoren, die Herstellung des Materialbands, die Versuchsdurchführung und die im Versuch einstellbaren Parameter beschrieben. Damit wurden die im weiteren Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse erzielt. Der gesamte Versuchsaufbau wird in Abbildung 4.10 dargestellt.

4.2.1 Druckkopf

Als Druckkopf für den Labordrucker wurde ein Druckkopf vom Typ KEE-57-12GAN2-MH [KYOCERA 2005] des Herstellers Kyocera ausgewählt. Dieser ist für den Thermotransfer- oder Thermosublimationsdruck auf steife Substrate wie Scheckkarten und Ausweise konzipiert. Die Heizelemente sind daher in der Stirnseite des Druckkopfs untergebracht. Die maximale Druckbreite beträgt 57 mm. Der Druckkopf ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Auflösung des Druckkopfs beträgt 300 dpi, was einem Abstand von Druckpunkt zu Druckpunkt von $84,7 \mu\text{m}$ entspricht. Damit sind 672 Druckpunkte, also einzelne Heizelemente, auf die Breite des Druckkopfs verteilt. Die nominelle Größe eines Heizelements ist vom Hersteller mit $65 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ angegeben.

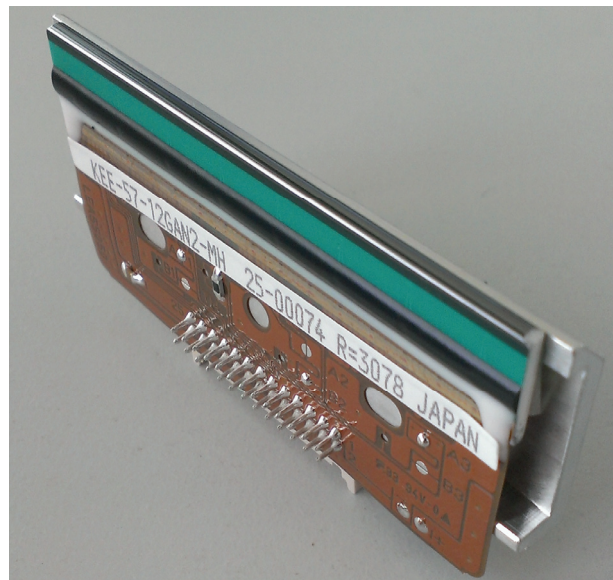


Abbildung 4.6: Ein Druckkopf vom Typ KEE-57-12GAN2-MH des Herstellers Kyocera. Dieser druckt seitenbreit mit in Dünnschichttechnologie aufgebauten Heizelementen. Diese befinden sich an der Stirnseite des Druckkopfs (im Bild oben).

Die Versorgungsspannung V_H des Druckkopfs beträgt maximal 24 V. Die Treiberelektronik ist so ausgelegt, dass bei Bedarf alle Heizelemente gleichzeitig betrieben werden können, ohne dass die Spannungsversorgung zusammen bricht.

Die von einem Heizelement (englisch: dot, von Druckpunkt) verbrauchte elektrische Leistung P_E in W/dot wird vom Hersteller angegeben mit:

$$P_E = \frac{(V_H - V_L)^2}{R_{AV}}$$

Gleichung 4.1

Dabei ist V_L der Spannungsabfall an der Treiberelektronik (angegeben mit 0,32 V) und R_{AV} der elektrische Widerstand eines Heizelements (angegeben mit nominell 3000 Ω). Bezüglich R_{AV} macht der Hersteller Angaben zur Variation. Innerhalb eines Druckkopfs variiert der Widerstand um maximal 2 %. Von Druckkopf zu Druckkopf kann er aber herstellungsbedingt um bis zu ± 20 % variieren. Dies ist dadurch zu begründen, dass die Schichtdicke und die Linienbreite des Heizelements linear in den Widerstand eingehen und diese Maße bei der Beschichtung der abgerundeten Vorderkante des Druckkopfs nur bedingt steuerbar sind. Daher wird R_{AV} vom Hersteller für jeden Druckkopf gesondert angegeben. Die in den Versuchen verwendeten Druckköpfe hatten im Durchschnitt eine Herstellerangabe von $R_{AV} = 3151 \Omega$ mit einer maximalen Abweichung vom Mittelwert von 107 Ω . Damit liegt die maximale Abweichung von R_{AV} von Druckkopf zu Druckkopf in den im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Versuchen bei nur 3,4 %.

Es wird davon ausgegangen, dass die verbrauchte elektrische Leistung P_E vollständig in Wärme umgewandelt wird. Damit lässt sich aus dieser und der Heizzeit t_H die von einem Heizelement bereitgestellte Wärmeenergie E_W in J/dot berechnen:

$$E_W = P_E \cdot t_H = \frac{(V_H - V_L)^2}{R_{AV}} \cdot t_H \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Mit t_H erhöht sich die Temperatur der Heizelemente. Anhand von Messungen konnten Webb und Hann [Webb 1991] zeigen, dass die Temperatur mit der Heizzeit zu Beginn steil ansteigt, dann aber durch Energieverluste an benachbarte Heizelemente, in die anderen Schichten des Druckkopfs und durch seitliche Wärmeleitung im Materialband sättigt. Als typische Heizzeit wird vom Hersteller eine maximale Dauer von 1,56 ms angegeben. Die in dieser Arbeit verwendeten Präkursoren und relativ dicken Materialbändern erforderten jedoch 10 bis 25 ms Heizzeit, um den Präkursor vollständig zu sublimieren. Der Druckkopf wurde also weit über Spezifikation betrieben, was in regelmäßigen Ausfällen von einzelnen Heizelementen resultierte, wodurch ein Bereich des Druckkopfs nicht mehr genutzt werden konnte oder der gesamte Druckkopf ausgetauscht werden musste.

Mittels eines im Trägermaterial des Druckkopfs eingebauten Thermistors kann die Temperatur T_T des Trägermaterials gemessen werden. So kann eine eventuelle Erwärmung des gesamten Druckkopfs während des Druckvorgangs detektiert werden. Diese Temperaturerhöhung verfälscht das Druckergebnis, da diese auf die Temperatur der Heizelemente aufaddiert wird und sie erhöht den Verschleiß des Druckkopfs. Zur Temperaturbestimmung muss lediglich der Widerstand R_T des Thermistors gemessen werden

und gemäß den Herstellerangaben im Datenblatt kann T_T in °C dann mit Gleichung 4.3 berechnet werden.

$$T_T = \left[\ln\left(\frac{R_T}{R_{25}}\right) \cdot \frac{1}{B_T} + \frac{1}{298 \text{ K}} \right]^{-1} - 273 \text{ K} \quad \text{Gleichung 4.3}$$

Dabei ist $R_{25} = 30\text{k}\Omega$ der Widerstand bei 25°C und $B_T = 3950 \text{ K}$ die Thermistorkonstante bezogen auf 25°C.

4.2.2 Antriebe, Steuerung und Gesamtaufbau

Am Druckkopf wird ein Materialband mit dem zu verdruckenden Präkursor geführt. Darunter kann auf einem Tisch ein Substrat aufgelegt werden. Der Tisch wird von zwei Messingbuchsen auf Führungssäulen gleitend geführt. Materialband und Tisch werden jeweils mit einer Antriebseinheit bewegt. Sie bestehen aus einem Schrittmotor und einem Getriebe, die einen Gummizylinder antreiben und stammen aus einer EPL1601T2 Thermodirektdruckeinheit [Citizen 1995]. Dadurch können Materialband und Substrattisch synchron und zeilenweise bewegt werden. Zur Ansteuerung der Schrittmotoren und des Druckkopfs dient ein Computer mit einer Steuerungskarte mit digitalen Datenausgängen vom Typ PCI-6534 [NI 2005] des Herstellers National Instruments. Mittels eines in LabVIEW geschriebenen Programms kann ein als Bilddatei vorliegendes Layout in Zeilen zerlegt und gedruckt werden. Ein Labornetzteil Konstanter SLP 240-80 [Gossen 2014] von Gossen Metrawatt stellt die Versorgungsspannung für den Druckkopf und die Schrittmotortreiber zur Verfügung. Eine Platine mit zwei Schrittmotortreibern vom Typ A4988 [Allegro 2014] von Allegro MicroSystems verstärkt die Steuersignale des Programms und versorgt die Schrittmotoren mit den zur Bewegung nötigen Spannungverläufen. Im Druckkopf ist bereits eine Leistungselektronik integriert, die anhand der Steuersignale des Computers unter Zuhilfenahme der Versorgungsspannung die Heizelemente erwärmt. Eine schematische Darstellung der hier beschriebenen Komponenten des Labordruckers und ihrer Daten- und Spannungsverbindungen ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Mit dem Programm zur Steuerung können neben dem eigentlichen Drucken auch beide Antriebe getrennt voneinander um eine beliebige Schrittzahl der Motoren vorwärts wie auch rückwärts verfahren werden. Abbildung 4.8 zeigt den gesamten Labordrucker mit Antriebseinheiten, Druckkopf, Substrattisch und einem Materialband.

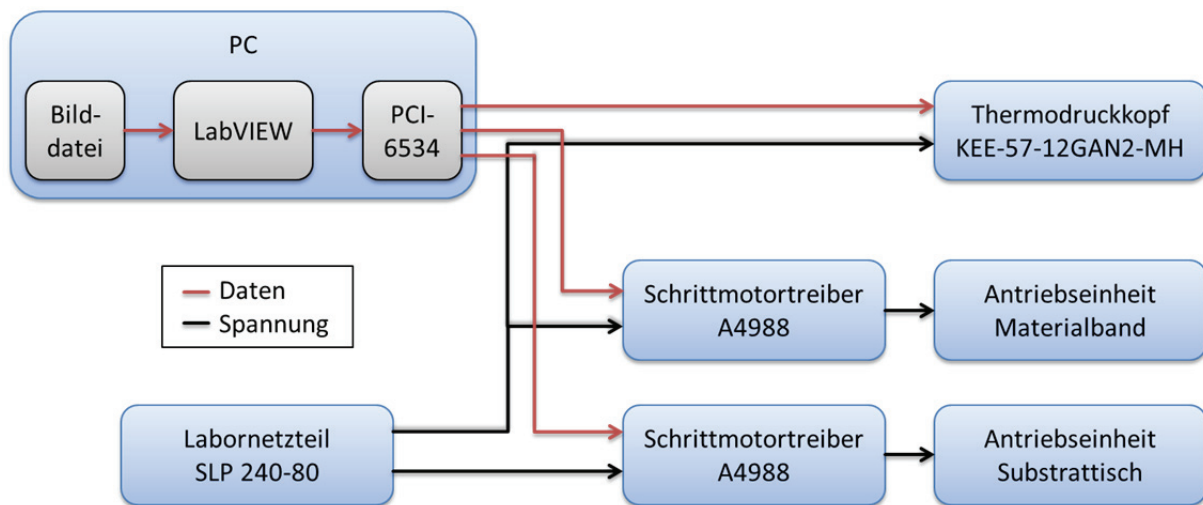


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Komponenten des Labordruckers und ihrer Daten- und Spannungsverbindung.

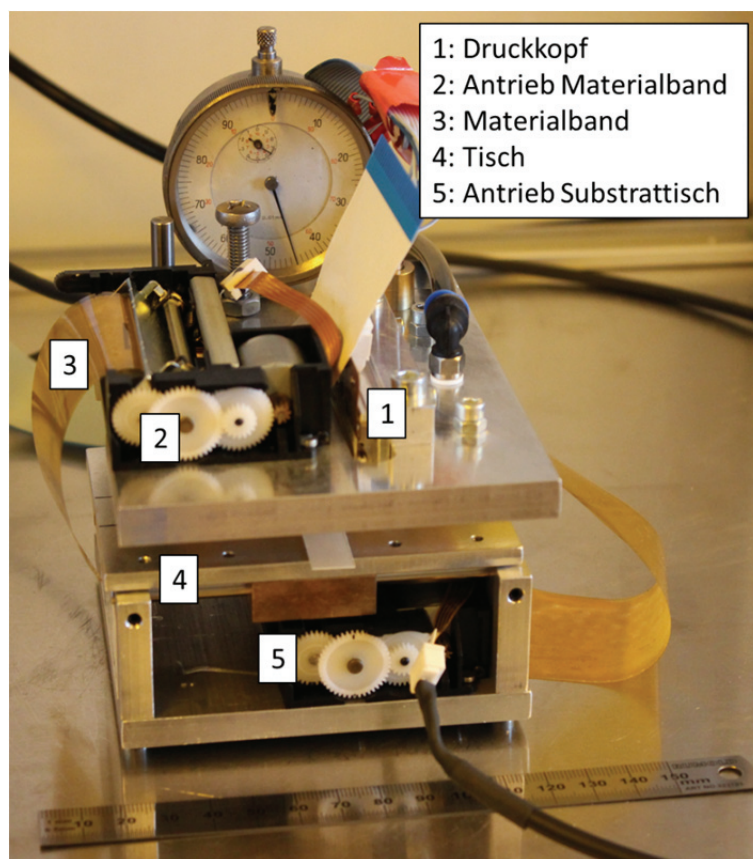


Abbildung 4.8: Detailansicht des für diese Arbeit verwendeten Labordruckers. Zu erkennen sind die Antriebseinheiten für Substrattisch und Materialband, sowie der Druckkopf, an dem das Materialband vorbeigeführt wird.

Das Drucken geschieht zeilenweise. Die Schrittweite der beiden Transporteinheiten, also der Abstand zwischen zwei gedruckten Zeilen in Druckrichtung beträgt $125\ \mu\text{m}$. Die

Heizelemente im Druckkopf weisen einen Abstand von $84,7\text{ }\mu\text{m}$ auf, was der Auflösung quer zur Druckrichtung entspricht. Die 672 Heizelemente des Druckkopfs sind in der Treiberelektronik des Druckkopfs in zwei Bereiche, sogenannte Strobes, von Pixelnummer 1 bis 288 sowie 289 bis 672 eingeteilt. Im Rahmen der Arbeit wurden keine Druckbreiten über 25 mm benötigt. Daher wurde immer nur ein Strobe angesteuert.

Die Steuerung des Druckvorgangs mit dem im Rahmen dieser Arbeit erstellten Programms ist nicht dahingehend optimiert, eine hohe Druckgeschwindigkeit zu erreichen. Es werden für jede zu druckende Zeile die gewünschten Pixel angesteuert und für die Dauer der eingestellten Heizzeit die Versorgungsspannung angelegt. Heizzeit und Spannung wurden mit einem Oszilloskop kontrolliert. Die nachfolgenden Prozessschritte, bestehend aus Ansteuerung der beiden Schrittmotoren zum Verfahren zur nächsten zu druckenden Zeile und das Senden der Daten der nächsten Zeile an den Druckkopf erfolgen alle sequentiell. Dadurch entsteht eine Pause von ca. 1,25 s.

Die Erwärmung des gesamten Druckkopfs während des Druckvorgangs wurde mit Hilfe des eingebauten Thermistors überprüft. Die durch Gleichung 4.3 bestimmte Temperatur T_T des Trägermaterials erhöhte sich beim Drucken um maximal $0,7^\circ\text{C}$. Dies ist vor allem auf die zuvor erwähnte Pause zwischen dem Drucken der Zeilen zurück zu führen. Damit ist eine softwareseitige Korrektur der Heizzeit durch eine Erhöhung der Temperatur des gesamten Druckkopfs, wie in Kapitel 2.1.5 beschrieben, nicht nötig.

Ein Übersprechen benachbarter Heizelemente innerhalb einer zu druckenden Zeile wurde im Programm nicht berücksichtigt und alle Heizelemente heizen immer mit der eingestellten Zeit t_H . Die Auswirkung dieses Übersprechens wird in Kapitel 6.1.2.1 untersucht.

Eine Lochleiste mit angeschlossener Vakuumpumpe dient zum Spannen des Materialbands. Über ein Nebenluftventil in der Leitung zur Vakuumpumpe wird der Unterdruck so eingestellt, dass das Materialband über den Druckkopf straff gespannt liegt, aber der Schrittmotor der Antriebseinheit noch nicht blockiert wird. Die Schnittansicht in Abbildung 4.9 erläutert den Weg des Materialbands durch den Drucker.

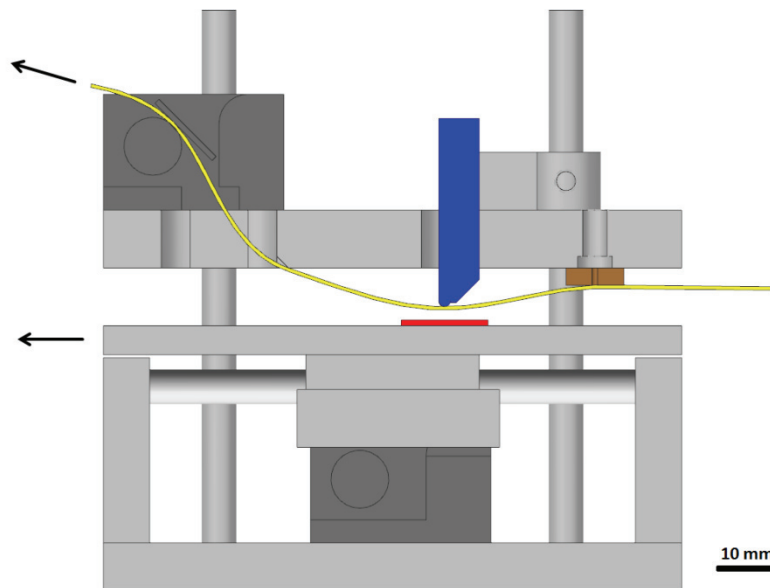


Abbildung 4.9: Schnittansicht durch das CAD-Modell des Labordruckers. Das Materialband (gelb) wird von einer Antriebseinheit (dunkelgrau) bewegt, über den Druckkopf (blau) geführt und von einer Lochleiste mit Unterdruck (braun) gespannt. Direkt unter dem Druckkopf ist das Substrat (rot) auf dem Tisch. Auch dieser wird von einer Antriebseinheit (dunkelgrau) angetrieben. Die Pfeile geben die Bewegungsrichtung von Materialband und Tisch beim Drucken an.

Der obere Teil des Labordruckers, der den Druckkopf enthält und das Materialband bewegt, sitzt mit zwei Messingbuchsen auf Führungssäulen und ist höhenverstellbar über dem Tisch angebracht. Mit einer Messuhr kann der Abstand zwischen Druckkopf und Substrat gemessen und mit einer Anschlagsschraube eingestellt werden. So kann bei mehreren Druckversuchen der Abstand reproduzierbar eingestellt werden. Dadurch dass keine weiteren Elemente des Druckkopfs über die Heizelemente hinaus ragen, können Druckkopf und Substrat bis auf Kontakt beigestellt und auch größere Substrate von bis zu 5 cm x 5 cm bedruckt werden.

Der Labordrucker steht zum Schutz vor Zugluft in einer Einhausung. Diese besteht aus Aluminiumprofilen, Glasplatten an den Seiten und Aluminiumplatten als Deckel und Boden. Sie bietet eine gedichtete Tür für den Zugang zum Drucker. Die Kabel zur elektrischen Versorgung sowie der Schlauch zur Vakuumpumpe werden über Aussparungen im Deckel geführt und sind mit Klebeband abgedichtet. Abbildung 4.10 zeigt den gesamten Versuchsaufbau bestehend aus dem Labordrucker in der Einhausung, dem PC zur Ansteuerung, dem Netzteil zur Stromversorgung, der Vakuumpumpe und der Platine mit den Schrittmotortreibern.

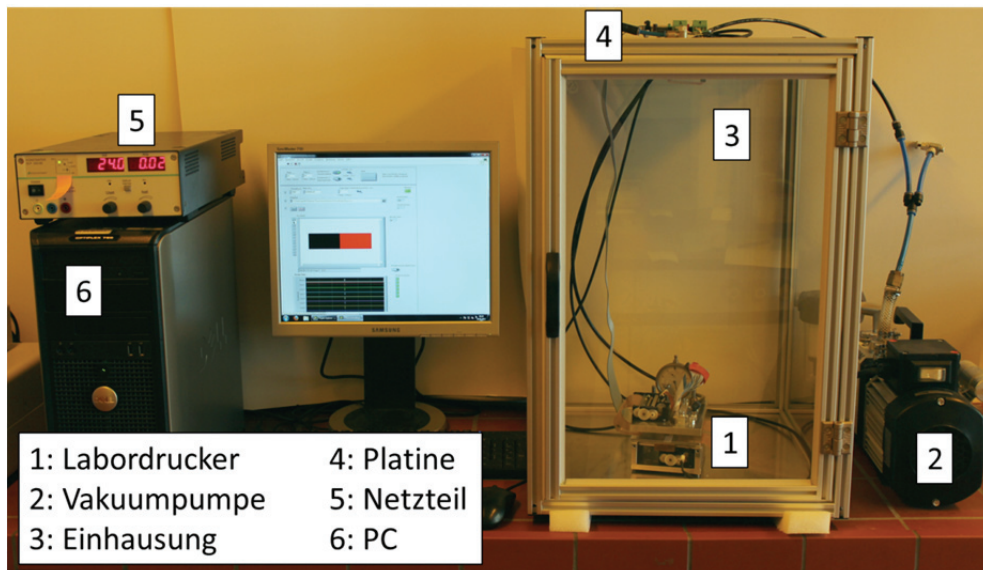


Abbildung 4.10: Fotografie des gesamten Versuchsaufbaus.

4.2.3 Präkursoren

Präkursoren für Metalloxide, ihre Anforderungen und die Quantifizierung der Flüchtigkeit wurden in Kapitel 2.2.4 vorgestellt. Darauf aufbauend sollen hier die Anforderungen an Präkursoren für Metalloxide zur Verwendung im Thermosublimationsdruck definiert werden.

Die Versuchsbedingungen im Thermosublimationsdruck sind nur teilweise mit denen in der CVD vergleichbar. In der CVD wird der Präkursor in einer definierten Atmosphäre langsam erwärmt bis er in die Gasphase übergeht und dann bei dieser Temperatur gehalten, wohingegen die Energieeinbringung beim Thermosublimationsdruck innerhalb von wenigen Millisekunden stattfindet. Die Umwandlung des Präkursors findet in der CVD kontinuierlich auf dem beheizten Substrat statt, hier erfolgt dies erst nach dem Aufbringen der Schicht in einem nachgeschalteten Prozessschritt. Der Thermosublimationsdruck ist kein Prozess im thermischen Gleichgewicht. Daher lassen sich viele Erkenntnisse, Materialwerte und Gesetzmäßigkeiten aus den Grundlagenwissenschaften oder etablierten Prozessen wie CVD nur begrenzt übertragen. In Tabelle 4.1 werden die Bedingungen bei beiden Verfahren im Detail verglichen, indem verschiedene Versuchsparameter und Randbedingungen einander gegenüber gestellt werden. Die in der Tabelle mit einem * markierten Bedingungen wären durch eine Erweiterung des Versuchsaufbaus mit einer gasdichten Einhausung und einem Spülgas allerdings änderbar.

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung verschiedener Versuchsparameter und Randbedingungen in der CVD und im Thermosublimationsdruck.

Parameter	CVD	Thermosublimationsdruck
Druck	≤ 1013 mbar	1013 mbar
Atmosphäre	einstellbar	Umgebungsluft *
Flüchtigkeit	variabel	erforderlich
Temperatur zur Sublimation	einstellbar	max. 300°C
Zeit zur Sublimation	beliebig lang	wenige Millisekunden
Aggregatzustand des Präkursors	beliebig	fest
Löslichkeit	nur für liquid injection CVD	Pflicht für Materialbandherstellung per Rakeln
Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit	variabel	erforderlich *
zusätzlich erforderliche Stoffe	variabel	nur an Umgebungsluft vorhandene Stoffe möglich *
Energiequelle zur Umwandlung in Oxid	variabel	variabel, aber im Rahmen dieser Arbeit nur Heizplatte oder UV-Trockenschrank

Demnach findet der Thermosublimationsdruck, so wie er in der graphischen Industrie und im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wird, unter Umgebungsdruck und an Umgebungsluft statt. Ein sublimierbarer Präkursor ist nötig, da Schmelzen und anschließende Diffusion in eine Diffusionsschicht wie beim Thermosublimationsdruck im grafischen Drucken (siehe Kapitel 2.1.3) für eine dichte Metalloxidschicht nicht geeignet sind. Die Sublimation des Präkursors muss innerhalb weniger Millisekunden bei maximal 300°C stattfinden. In der Literatur werden Temperaturen von 250 bis 300°C an der Oberfläche des Farbbands angegeben [Kasper 2002] und maximal 550°C als Temperatur der Heizelemente im Druckkopf genannt [Winkelmann 2003]. Dabei kann im Gegensatz zur CVD keine Zieltemperatur gewählt werden, sondern die gewählte Heizzeit und Heizspannung, aber auch Dicke und Wärmeleitfähigkeit des Trägers entscheiden über die erreichte Temperatur. Des Weiteren muss der Präkursor als Feststoff vorliegen und löslich sein, um das Materialband mit einem Rakelverfahren herstellen zu können. Für Kombinationen von mehreren Metalloxiden wie IZO oder ITO sollten alle benötigten Präkursoren im gleichen Lösemittel löslich sein. Wenn die Präkursoren separat gelöst, dann gemischt und auf den Träger aufgebracht werden, durchmischen sie sich so möglichst gleichmäßig und entmischen beim Verdunsten des

Lösemittels nicht. Ein unlöslicher Präkursor könnte per Sublimation auf den Träger aufgebracht werden. Der Präkursor sollte keine unerwünschten Reaktionen mit Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft zeigen. Diese beiden Moleküle sind dabei auch die einzigen verfügbaren Hilfsstoffe für die Umwandlung des Präkursors, wenn dieser kein single-source-precursor ist. Um den Präkursor zum Metalloxid umzuwandeln stehen zahlreiche Methoden zur Verfügung. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit als Energiequelle eine Heizplatte oder ein UV-Trockenschrank genutzt.

Die Auswahl der Präkursoren für diese Arbeit wird auf kommerziell erhältliche eingeschränkt. Eine eigene Synthese war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Anhand der hier festgelegten Randbedingungen und den in der Literatur beschriebenen Präkursoren (siehe Kapitel 2.2.4.3) wurden die β -Diketonate als geeignet identifiziert. Diese haben im Vergleich zu anderen Präkursoren für Metalloxide eine hohe Flüchtigkeit und sind unter Umgebungsbedingungen stabil. Es existiert eine große Auswahl an β -Diketonaten mit verschiedenen Metallen und Liganden und auch einige Quellen, welche deren Flüchtigkeit quantifizieren. Die für die Anwendung als elektrisch funktionale Schichten in TFTs interessanten Metalloxide bestehen hauptsächlich aus den Elementen Aluminium, Gallium, Hafnium, Indium, Yttrium, Zink, Zinn und Zirkonium. Verschiedene β -Diketonate mit diesen Elementen und ihre Flüchtigkeit werden in [Fahlman 2000, Hill 1993, Hubert-Pfalzgraf 1992, Tiitta 1997, Utsunomiya 1971] verglichen. Es handelt sich meist um die Liganden acac, tfac, hfac und tmhd, sowie teilweise komplexere Varianten, die allerdings nur selten kommerziell verfügbar sind. Es werden immer nur ausgewählte Metall-Ligand-Kombinationen untersucht und die Versuchsbedingungen sind selten untereinander vergleichbar. Keine der Übersichtsarbeiten nutzt Umgebungsbedingungen, die direkt auf den Thermosublimationsdruck übertragbar sind. Zusätzlich ist eine Bestimmung der Flüchtigkeit dieser Präkursoren nur eingeschränkt möglich, da sie sich oft im Temperaturbereich der Sublimation auch zersetzen. Daher sind Angaben zur Sublimationstemperatur aus der TGA, zur Dampfdruck oder auch zu Sublimationsenthalpie selten in der Literatur zu finden. Wenn es Angaben gibt, dann sind diese nur eingeschränkt vergleichbar, da Referenztemperatur, Atmosphäre und Messverfahren unterschiedlich sind [Hill 1993, Siddiqui 2009].

Darum wurde für die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Präkursoren die Flüchtigkeit selbst bestimmt. Als einfachste Methode zu ihrer Ermittlung und zum Vergleich verschiedener Präkursoren soll die in Kapitel 2.2.4.2 beschriebene Möglichkeit per TGA genutzt werden, da diese in der Literatur vorrangig genutzt wird und für eigene Messungen direkt umzusetzen ist. Dabei sind besondere Randbedingungen der TGA zu beachten, um diese Ergebnisse auf den Thermosublimationsdruck übertragen zu können. So sollte die Heizrate möglichst hoch sein und als Spülgas Umgebungsluft eingesetzt werden. Der Probenbehälter sollte offen sein, um

ein ungehindertes Diffundieren des Präkursors zu ermöglichen und keine weiteren Reaktionen zwischen noch vorhandener Probe und den sublimierten Gasen zu provozieren. Daher wurden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Präkursoren per TGA an Luft in einem offenen Probenbehälter bei zwei verschiedenen Heizraten (5 und 200 K/min) charakterisiert. Die TGA mit der langsamen Heizrate entspricht der in der Literatur üblichen Charakterisierungsmethode, wenn dort nicht in komplexeren Versuchen der Dampfdruck oder die Sublimationsenthalpie bestimmt wurden. Die TGA mit der im verwendeten Gerät maximal möglichen Heizrate von 200 K/min dient als Versuch, der hohen Heizrate im Thermosublimationsdruck gerecht zu werden und Unterschiede im thermischen Verhalten bei höheren Heizraten vorherzusagen.

Die genauen Angaben zu den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Präkursoren, wie Hersteller, Reinheit und CAS-Nummer, sowie die angefertigten TGAs sind im Anhang A.1 aufgelistet. Wie in den Abbildungen dort zu erkennen ist, zeigen die meisten der ausgewählten Präkursoren in der TGA den größten Masseverlust bei unter 300°C. Dieser Masseverlust wird vor allem der Sublimation des Präkursors zugeordnet. Bei einigen Präkursoren bleibt eine Restmasse zurück, womit parallel zur Sublimation eine Zersetzung stattfindet. Die höhere Heizrate führt bei allen Präkursoren zu einer leicht erhöhten Sublimationstemperatur.

4.2.4 Auswahl der Trägers und Herstellung des Materialbands

Als Träger für die Materialbänder wurden, wenn nicht anders angegeben, 25 µm dicke Folien aus PI vom Typ Kapton HN [DuPont 2011] von DuPont verwendet. PI wurde ausgewählt, da es den Vorversuchen als einziges Folienmaterial ohne thermische Schutzschicht den am Druckkopf erreichten Temperaturen standhält. Je dünner die Folie ist, desto geringer sollte der Temperaturgradient vom Druckkopf zum Präkursor sein. Kapton HN wurde als PI mit relativ geringer thermischer Schrumpfung identifiziert. Zusätzlich standen als Probe einzelne Bogen zweier weiterer PI-Folien zur Verfügung. Zum einen Kapton HPP-ST [DuPont 2006] (früher VN genannt), das eine geringere thermische Schrumpfung aufweist. Dies wird durch eine thermische Behandlung seitens des Herstellers erreicht, welche die herstellungsbedingten Eigenspannungen in der Folie entfernt. Zum anderen Kapton MT [DuPont 2014b], welches im Vergleich zu HN die vierfache Wärmeleitfähigkeit aufweist. Die verwendeten Träger wurden vor dem Beschichten mit einem Reinraumtuch und Isopropanol gereinigt.

Die verwendeten Präkursoren wurden in geeigneten Lösemitteln gelöst. Die Anforderung an die Lösemittel war neben der Löslichkeit der einzelnen Präkursoren das Benetzen des Trägers,

um eine gleichmäßige Schichtbildung zu gewährleisten. Für die eingesetzten Lösemittel erwiesen sich 2-Methoxyethanol oder Chloroform als geeignete Lösemittel.

Auf den Träger wurde die Präkursorlösung mit einem Filmziehrahmen Modell 360 [ERICHSEN 2007] von Erichsen aufgerakelt. Die Filmbreite war dabei 40 mm, die genutzte Spalthöhe, wenn nicht anders angegeben, 80 μm . Um die Schichtdicke des Präkursors auf dem Träger zu variieren standen Spalthöhen von 20 bis 400 μm zur Verfügung. Nach dem Beschichten und Verdunsten des Lösemittels an Umgebungsluft wurde das Materialband auf 45 mm Breite zugeschnitten, damit es von den Antriebseinheiten aufgenommen werden kann. In Abbildung 4.11 ist ein Materialband nach dem Aufrakeln und Verdunsten des Lösemittels zu sehen. Bis zum Verdunsten des Lösemittels ist die Schicht noch etwas auseinander gelaufen, sodass sie stellenweise ca. 45 mm breit ist.



Abbildung 4.11: Fotografie eines Trägers aus PI mit einer aufgerakelten, trockenen Schicht aus $\text{Zn}(\text{acac})_2$. Zur Veranschaulichung wurde der verwendete Filmziehrahmen wieder aufgesetzt.

Die aufgerakelte Schicht wurde als trocken bezeichnet, wenn sich wie im Beispiel in Abbildung 4.11 ein augenscheinlich trockener Film an Umgebungsluft ausgebildet hatte. Es wurde kein Trockenschrank oder ähnliches verwendet um die Schicht weiter zu trocknen, da eine Veränderung oder Sublimation des Präkursors nicht auszuschließen ist. Die Zeit zwischen Entnahme aus dem Trockenschrank und Drucken wäre dann ein kritischer Parameter, da sich wieder Feuchtigkeit aus der Umgebung an der Schicht anlagern wird. Sollten nach dem Verdunsten des Lösemittels an Umgebungsluft noch Moleküle des Lösemittels in der Schicht vorhanden sein, müssten diese beim Drucken mit verdampft werden und würden dadurch einen Teil der Wärmeenergie aus dem Druckkopf mit aufnehmen. Die Verdampfungsenthalpie von 2-Methoxyethanol beträgt bei Umgebungsbedingungen 45,17 kJ/mol [Berger 2005]. Die Sublimationsenthalpie der verschiedenen hier eingesetzten Acetylacetonate liegt im Bereich von 120 ± 30 kJ/mol oder mehr [Chickos 2002, Fahlman 2000, Hill 1993]. Die vom Lösemittel zur Verdampfung

benötigte Energie ist damit zwar geringer, hat aber einen deutlichen Einfluss auf die Energiebilanz.

Es wäre auch möglich, einen nicht löslichen Präkursor durch Sublimieren auf den Träger aufzutragen und so ein Materialband herzustellen. Diese Möglichkeit wurde für diese Arbeit nicht genutzt, würde die im vorherigen Kapitel beschriebenen Anforderungen an einen potentiell einsetzbaren Präkursor aber reduzieren.

4.2.5 Substrate

Als Substrate wurden Siliziumwafer und Glas verwendet. Darauf sind zum Teil schon für ein elektrisch funktionales Bauteil benötigte Strukturen aufgebracht, sodass nur noch eine Schicht aufgebracht werden muss, um ein Bauteil herzustellen. Dies vereinfacht die Untersuchung einer Schicht erheblich, da Fehlerquellen aus den anderen benötigten Schichten größtenteils ausgeschlossen werden können. Die jeweils verwendeten Substrate und darauf vorhandenen Strukturen werden in den entsprechenden Kapiteln erläutert.

Alle Substrate wurden vor der Verwendung in einem Ultraschallbad gereinigt. Dabei wurden sie für jeweils 10 min nacheinander in Aceton, hochreinem Wasser, Aceton und Isopropanol gereinigt. Anschließend wurden sie unter einer partikelarmen Luftströmung getrocknet. Direkt vor dem Bedrucken wurden sie zusätzlich mit einem Luft-Plasma bei einem Unterdruck von 7,5 mbar für 30 s, einem Elektrodenabstand von 10 mm und 70 W Leistung behandelt, um eventuell vorhandene Verunreinigungen aus der Umgebungsatmosphäre zu entfernen.

Metallelektroden, wie sie beispielsweise für Kondensatoren benötigt wurden, wurden durch lasergeschnittene Aluminiummasken mit einem Sputter Coater 208HR des Herstellers Cressington bei einem Druck von 0,04 mbar in Argonatmosphäre aufgebracht.

4.2.6 Versuchsdurchführung und Layout des Druckbilds

Das zuvor beschichtete Materialband wird, wie in Abbildung 4.9 dargestellt, in den Labordrucker eingeführt, die Vakuumpumpe angeschaltet und mit einigen mm Vorschub der Antriebseinheit gespannt. Der Tisch wird auf seine Ausgangsposition gefahren. Diese ist erreicht, wenn die Vorderkante des Tisches mit dem Maschinengestell bündig steht. Auf dem Tisch befinden sich ein Seiten- und ein Vorderanschlag, an die das Substrat angelegt wird.

Der obere Teil des Labordruckers, bestehend aus Druckkopf und Materialband, wird anschließend von der Säulenführung geleitet an den Tisch herangefahren. Der Abstand

zwischen Druckkopf und Substrat wird im Rahmen der Versuchsvorbereitung mit einer Messuhr und einer Anschlagschraube eingestellt. Es ist schon aus den Vorversuchen (siehe Kapitel 4.1.2) bekannt, dass ein möglichst geringer Abstand von Vorteil ist. Für alle Druckversuche wurde ein Abstand von 0,25 mm verwendet, da dies der minimale, reproduzierbar einstellbare Abstand war.

Das Druckbild wird als monochromes Bitmap angelegt. Jedes Pixel, das gedruckt werden soll, muss in der Bitmap schwarz sein, jedes nicht gedruckte weiß. Die Bildbreite entspricht dann der Breite eines Strobes, also 288 oder 384 Pixel. Die Anzahl der zu druckenden Zeilen wird über die Bildhöhe angegeben und kann beliebig sein. Der unterschiedliche Punktabstand von $125\text{ }\mu\text{m}$ in Druckrichtung und $84,7\text{ }\mu\text{m}$ quer zur Druckrichtung muss beim Anlegen des Druckbilds berücksichtigt werden. Zusätzlich muss das Layout spiegelverkehrt angelegt werden.

Abbildung 4.12 zeigt den Zusammenhang zwischen Druckbild und Druckvorgang. Dabei ist links ein Bitmap des Druckbilds zu erkennen. Eine Fotografie des Druckkopfs von unten während des korrespondierenden Druckvorgangs ist rechts abgebildet. Die Pfeile geben dabei die Druckrichtung in der jeweilige Ansicht vor und die rote, gestrichelte Linie in der Bilddatei links stellt die aktuelle Position im Druckvorgang rechts dar. In der Datei sind Rechtecke der Größe 8 Pixel in und 12 Pixel quer zur Druckrichtung angelegt. Dies ergibt im Druck ein Quadrat von ca. 1 mm x 1 mm. Eine Reihe aus vier Quadraten wurde bereits gedruckt, eine weitere Reihe wird gerade gedruckt.

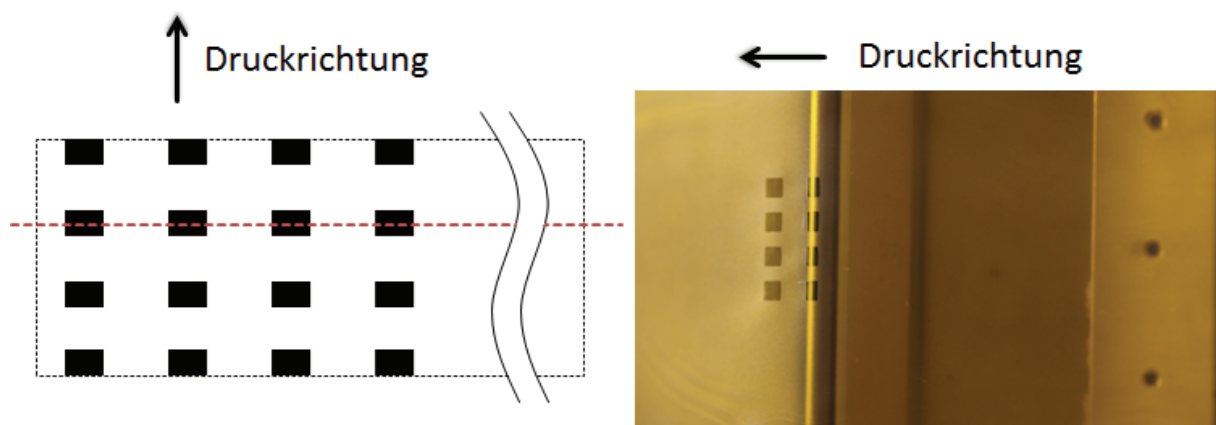


Abbildung 4.12: Darstellung des Zusammenhangs von Druckbild und Druckvorgang anhand einer Bilddatei (links) und einer Fotografie des Druckkopfs von unten während des Druckvorgangs (rechts).

Zur Nachbehandlung der gedruckten Schicht standen zwei Methoden zur Verfügung. Zum einen ein UV-Trockenschrank vom Typ UVACUBE 2000 [Hönle 2013] von Dr. Hönle AG UV Technology. Dieser verwendet eine eisendotierte Quecksilberdampfampe. Die Intensität

wurde mit $0,6 \text{ W/cm}^2$ bestimmt. Die Lampe wurde vor ihrem Einsatz eingeschaltet und erreichte ihre Betriebstemperatur. Die Beleuchtung der Probe wurde mit einem Verschluss an- und ausgeschaltet. Zum anderen wurde eine Heizplatte eingesetzt. Die in den Versuchen angegebene Temperatur war nicht die eingestellte, sondern die nach einem längeren Vorheizen mit einem Thermoelement auf der Plattenoberfläche gemessene Temperatur. Die Substrate mit der aufgedruckten Schicht wurden direkt auf die heiße Platte gelegt. Die Temperaturerhöhung erfolgte also schlagartig. Beide Nachbehandlungen fanden an unkontrollierter Umgebungsluft statt. Die Nachbehandlung auf der Heizplatte konnte zusätzlich in einer Glovebox in Argon erfolgen. Die gewählten Nachbehandlungsparameter werden jeweils beim Versuch in Kapitel 5 angegeben.

4.2.7 Prozessparameter

Mit dem vorgestellten Labordrucker und den herstellbaren Materialbändern ergeben sich eine Reihe von Prozessparametern beim Thermosublimationsdruck von metallorganischen Präkursoren für Metalloxide. Diese werden in Tabelle 4.2 aufgelistet und deren Standardwerte in den Versuchen in Kapitel 5 und 6 angegeben. In Einzelfällen abweichende Werte werden im jeweiligen Kapitel explizit genannt. Zusätzlich kann das zu druckende Layout frei gewählt werden. Um die Zuordnung der verschiedenen eingesetzten Materialien im Druckprozess klar zu definieren, werden in Abbildung 4.13 der Druckvorgang beim Thermosublimationsdruck von metallorganischen Präkursoren und die dabei wichtigen Bestandteile Druckkopf, Materialband und Substrat schematisch dargestellt.

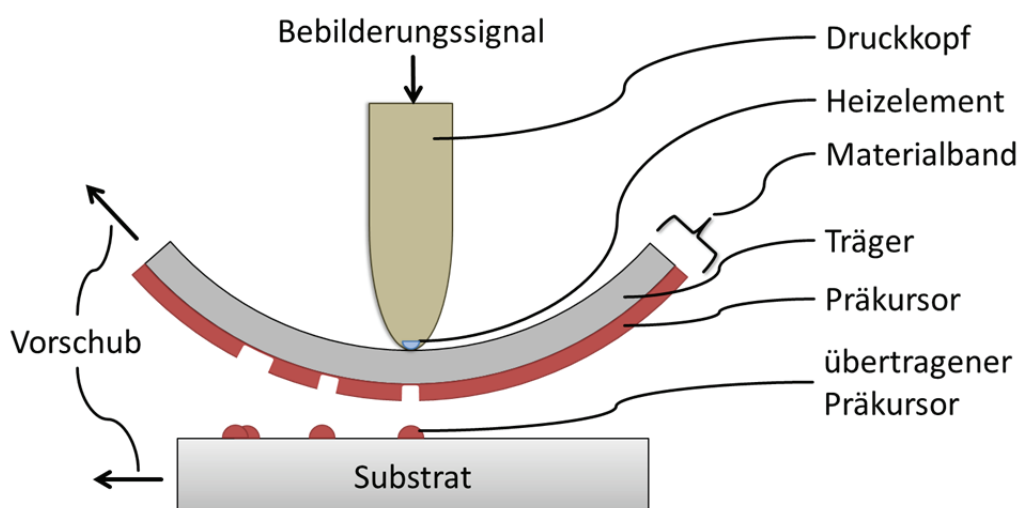


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung des Druckvorgangs beim Thermosublimationsdruck von metallorganischen Präkursoren.

Tabelle 4.2: Prozessparameter beim Thermosublimationsdruck von metallorganischen Präkursoren für Metalloxide und deren Standardwerte in den Versuchen in Kapitel 5 und 6.

Prozessparameter	Standardwert
Versorgungsspannung der Heizelemente	24 V
Heizzeit eines Heizelements	15 ms
Abstand zwischen Druckkopf und Substrat	0,25 mm
Dicke des Trägers für das Materialband	25 µm
Wärmeleitfähigkeit des Trägers	0,12 W/mK
thermische Schrumpfung des Trägers	1,25 % bei 120 min und 400°C
Substrat und dessen Reinigung	
Metall im Präkursor	Zink
Ligand im Präkursor	Acetylacetonat
Konzentration des Präkursors in der Lösung	3 wt%
Mischungsverhältnis von verschiedenen Präkursoren	
Spalthöhe des Rakels beim Beschichten des Trägers	80 µm
Nachbehandlung der gedruckten Schicht	thermisch (Heizplatte)
Dauer und Temperatur der Nachbehandlung	4 min bei 450°C
Umgebungsatmosphäre der Nachbehandlung	Umgebungsluft
Anzahl der gedruckten und nachbehandelten Schichten	1

Damit sind hier alle Prozessparameter für die Versuche in Kapitel 5 und 6 aufgelistet. Variationen der Parameter und Werte, die für jeden Versuch speziell gewählt wurden, sind bei der Versuchsbeschreibung angegeben.

5. Thermosublimationsdruck elektrisch funktionaler Metalloxide

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die drei elektrischen Funktionen als Leiter, Halbleiter und Dielektrikum Bauteile mit dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Versuchsaufbau realisiert. Als Beispiel für leitende Metalloxide wurden einfache Leiterbahnen zwischen Metallelektroden und auch flächige Schichten gedruckt. Die Auswahl der Metalloxide und Präkursoren, sowie das erreichte Ergebnis werden in Kapitel 5.1 vorgestellt. Um Halbleiterschichten charakterisieren zu können, wurden ZnO bzw. IZO auf ein Substrat mit bereits aufgetragenen TFT-Strukturen zur Halbleiterentwicklung gedruckt. Die Details dazu werden in Kapitel 5.2 erläutert. Zuletzt wurden Kondensatoren aus gedruckten Metalloxidschichten zwischen gesputterten Metallelektroden realisiert. Die Materialauswahl und Herstellung der Kondensatoren werden in Kapitel 5.3 beschrieben. Ein erster Versuch zur vollständigen Herstellung eines Bauteils per Thermosublimationsdruck wird in Kapitel 5.4 gezeigt. Zu Beginn jedes Kapitels werden die jeweils geforderten Zielgrößen für die Anwendung in TFTs für Displays angegeben. Am Ende jedes Kapitels erfolgt ein Vergleich der erreichten elektrischen Leistungsfähigkeit mit diesen Forderungen und den in der Literatur per Gasphasenabscheidung und Prozessierung aus Lösung erreichten Werten. Eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Metalloxide und deren Zuordnung zur elektrischen Funktion gibt Abbildung 5.1.

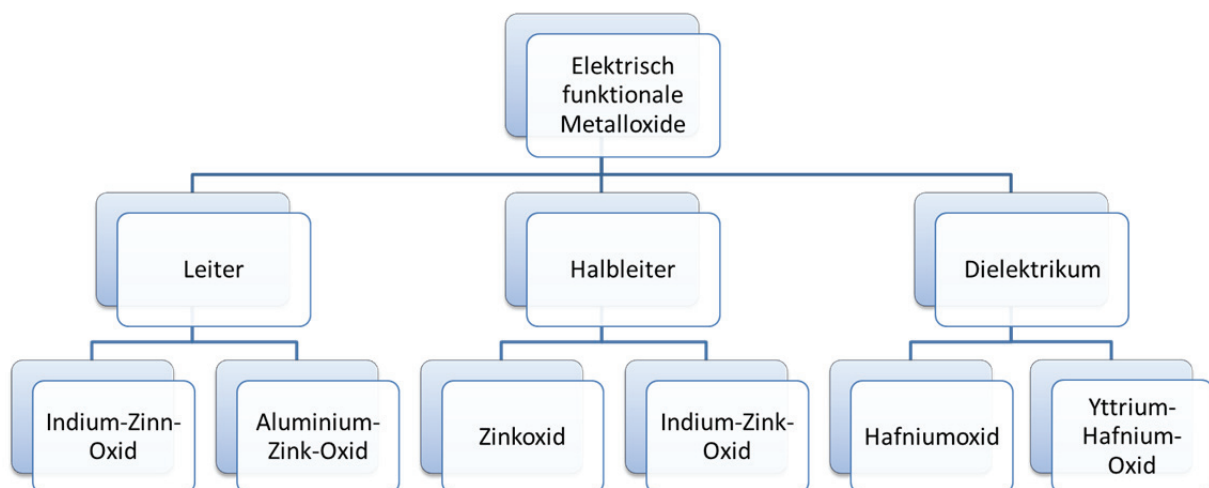


Abbildung 5.1: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten elektrisch funktionalen Metalloxide und deren Unterteilung anhand ihrer Funktion.

5.1 Elektrisch leitende Metalloxide

Elektrisch leitende Metalloxidschichten wurden aus dem üblicherweise dafür verwendeten ITO sowie alternativ aus AZO hergestellt. Dabei wurde der Leiter als Linien zwischen Metallkontakten und alternativ in Form von Flächen gedruckt. Eine Zielgröße für die Anwendung von elektrisch leitenden Metalloxiden in TFTs für Displays oder für Beleuchtungsanwendung aus OLEDs ist ein spezifischer Widerstand von $10^{-4} \Omega\text{cm}$ [Klein 2013, Minami 2008].

Unabhängig vom Thermosublimationsdruck sind zwei wichtige Einflussfaktoren auf den spezifischen Widerstand die Dotierungsmenge und die Nachbehandlung der Schicht (siehe Kapitel 2.2.1.1).

5.1.1 Indium-Zinn-Oxid

Im Folgenden werden die Versuche zur Herstellung von ITO per Thermosublimationsdruck beschrieben. Dabei wird die Auswahl der Präkursoren und deren Mischungsverhältnis gesondert betrachtet, da beides mit Herausforderungen verbunden ist. Anschließend wird das Drucken von Linien und Flächen separat erläutert.

5.1.1.1 Präkursorauswahl und Mischungsverhältnis

Zur Herstellung von ITO-Schichten per Thermosublimationsdruck diene $\text{In}(\text{acac})_3$ als Präkursor für Indiumoxid. Als geeigneter Präkursor für das Zinnoxid wurde Zinn-Acetylacetonat-Dichlorid ($\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$) identifiziert.

Zinn-Acetylacetonat, Zinn-Hexafluoracetylacetonat und Zinn-Acetat wurden als alternative Präkursoren ebenfalls untersucht. Zinn-Acetylacetonat ist bei Raumtemperatur flüssig und kann daher mit dem Versuchsaufbau dieser Arbeit nicht verwendet werden. Die fluorhaltige Variante Zinn-Hexafluoracetylacetonat kann in Chloroform gelöst werden und auf PI aufgerakelt werden, sublimiert im Labordrucker aber auch bei stark erhöhten Heizzeiten nicht. Zinn-Acetat lässt sich in 2-Methoxyethanol lösen, entnetzt aber beim Aufrakeln auf PI.

$\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, wie auch $\text{In}(\text{acac})_3$, lassen sich in 2-Methoxyethanol und Chloroform lösen. Als Dotierungsmenge wurden zu Beginn 10 at% Zinn angestrebt, das Optimum sollte darunter liegen (siehe Kapitel 2.2.1.1). Die beiden Präkursoren wurden jeweils in 2-Methoxyethanol wie auch Chloroform gelöst und gemischt, um ein Verhältnis von Indium zu Zinn 90:10 in der

Lösung zu erhalten. Bei Vorversuchen war die Dicke der per Thermosublimationsdruck gedruckten Schichten bei Verwendung von Chloroform ca. dreimal dicker als bei der Verwendung von 2-Methoxyethanol. Zusätzlich konnte bei der Verwendung von 2-Methoxyethanol keine elektrische Leitfähigkeit erkannt werden. Der Dickenunterschied lässt sich allein mit der unterschiedlichen Dichte von Chloroform ($1,48 \text{ g/cm}^3$) und 2-Methoxyethanol ($0,97 \text{ g/cm}^3$) nicht erklären. Eine Untersuchung der Schichten per XPS erklärt die Beobachtungen zum Teil. Die per XPS bestimmten Verhältnisse von Indium zu Zinn in den Schichten des Materialbandes, nach dem Thermosublimationsdruck und nach der Behandlung bei 425°C auf einer Heizplatte sind in Tabelle 5.1 zur Übersicht dargestellt. Dabei wird unterschieden, mit welchem eingewogenen Mischungsverhältnis die Präkursoren in welchem Lösemittel gelöst wurden. Das Verhältnis der Einwaage wurde nicht per XPS gemessen.

Tabelle 5.1: Per XPS bestimmtes Verhältnis von Indium zu Zinn in den hergestellten Schichten bei Verwendung unterschiedlicher Lösemittel und unterschiedlicher, eingewogener Mischungsverhältnisse. Das Verhältnis der Einwaage wurde nicht per XPS gemessen.

Schicht	Lösemittel	Verhältnis In zu Zn
Einwaage der Lösung	2-Methoxyethanol	90:10
aufgerakelt auf Materialband		91:9
nach Thermosublimationsdruck auf Substrat		100:0
bei 425°C auf Heizplatte nachbehandelte Schicht		100:0
Einwaage der Lösung	Chloroform	90:10
aufgerakelt auf Materialband		98:2
nach Thermosublimationsdruck auf Substrat		96:4
bei 425°C auf Heizplatte nachbehandelte Schicht		82:18
Einwaage der Lösung	Chloroform	95:5
bei 425°C auf Heizplatte nachbehandelte Schicht		90:10

Anhand der Werte in Tabelle 5.1 ist zu erkennen, dass bei Verwendung von 2-Methoxyethanol auf dem Materialband ein Verhältnis Indium zu Zinn bestimmt wurde, das fast der Einwaage entspricht, aber nach dem Thermosublimationsdruck konnte auf dem Substrat kein Zinn nachgewiesen werden. Bei der Verwendung von Chloroform befand sich in der aufgerakelten Schicht des Materialbandes mit 2 at% zwar unerwartet wenig Zinn, aber in der auf das Substrat gedruckten Schicht konnten 4 at% Zinn bestimmt werden. Nach dem Ausheizen dieser Schicht betrug das Verhältnis sogar 82:18. Darum wurde das Verhältnis in der Einwaage auf 95:5 reduziert, wodurch dann in einer gedruckten und ausgeheizten Schicht ein Verhältnis von 90:10 vorlag.

Der geringe Zinn-Anteil in der Präkursorsschicht des Materialbandes bei Verwendung von Chloroform lässt sich mit einer schlechteren Löslichkeit des $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ in Chloroform erklären. Dass sich nach der Behandlung auf der Heizplatte der Zinn-Anteil stark erhöht könnte dadurch hervorgerufen werden, dass die Präkursoren teilweise erneut sublimieren, anstatt sich zu zersetzen. Dabei scheint $\text{In}(\text{acac})_3$ zu einem höheren Anteil erneut zu sublimieren als $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$. In der TGA bleibt bei $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ eine höhere Restmasse zurück, als bei $\text{In}(\text{acac})_3$, was diese Annahme bestätigt. Warum beim Thermosublimationsdruck der zuvor in 2-Methoxyethanol gelösten Präkursoren kein Zinn übertragen wird, kann nicht gedeutet werden. Es erklärt aber, warum keine elektrische Leitfähigkeit in diesen Schichten bestimmt werden kann.

5.1.1.2 Drucken von Linien

Für die im Folgenden vorgestellten Versuchsergebnisse wurde Chloroform als Lösemittel verwendet und das Verhältnis von Indium zu Zinn in der Lösung mit 95:5 eingestellt. Dazu wurden 6,06 wt% $\text{In}(\text{acac})_3$ und 1,48 wt% $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ jeweils in Chloroform gelöst und in einem Volumenverhältnis von 4,7 zu 1 gemischt. Dies ergab eine Mischung mit insgesamt 5,3 wt% Feststoffanteil.

Diese aus den beiden Präkursoren gemischte Lösung wurde mit einem 80 μm hohen Rakelspalt auf eine 25 μm dicke PI-Folie vom Typ Kapton HN [DuPont 2011] aufgerakelt. Der Prozess wird in Kapitel 4.2.4 erläutert. Die Schichtdicke der aufgerakelten Präkursormischung auf dem Materialband betrug $2,6 \pm 0,7 \mu\text{m}$. In Abbildung 5.2 links ist das Materialband nach dem Thermosublimationsdruck abgebildet. Es ist an den Stellen mit fehlender weißer Präkursormischung zu erkennen, dass unterschiedlich lange und breite Linien gedruckt wurden.

Als Substrat wurden gereinigte 15 mm x 15 mm große Silizium-Wafer mit 675 µm Dicke verwendet. Auf diesen befand sich eine 90 nm dicke Isolationsschicht aus SiO₂. Darauf wurden Paare aus 0,5 mm x 1 mm großen und 40 nm dicken Metallkontakten in unterschiedlichen Abständen gesputtert. Die Abstände betrugen 0,5 bis 8 mm. Die Parameter der Reinigung und des Sputterns sind in Kapitel 4.2.5 aufgeführt.

Der Thermosublimationsdruck erfolgte mit einer Heizzeit der Druckpunkte von 20 ms. Die übrigen Druckparameter wurden in Kapitel 4.2.7 angegeben. Die Nachbehandlung der im Thermosublimationsdruck aufgetragenen Schicht erfolgte an Umgebungsatmosphäre für 4 min auf einer 425°C heißen Heizplatte. Das per XPS gemessene Verhältnis von Indium zu Zinn betrug dann 90:10 (siehe Tabelle 5.1). Der Prozess des Thermosublimationsdrucks und der Nachbehandlung wurden sechsmal durchgeführt, um eine dicke Leiterbahn mit geringem Widerstand herzustellen. In Abbildung 5.2 rechts ist eine fertig hergestellte Probe mit Linien aus sechs Schichten ITO dargestellt. Die Spiegelung des Layouts in Abbildung 5.2 auf dem Materialband (links) und auf dem Substrat (rechts) erklärt sich dadurch, dass die Aufnahme beim Materialband von unten und beim Substrat von oben erfolgt. Während des Druckvorgangs waren beide einander zugewandt.

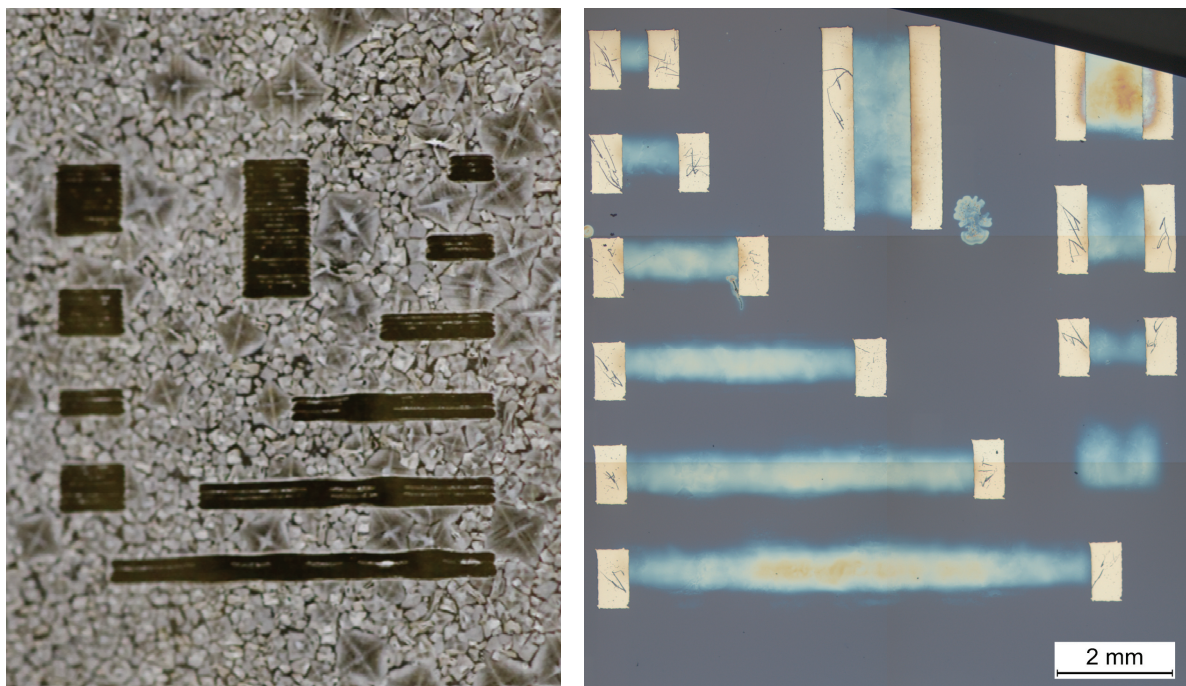


Abbildung 5.2: Links: Fotografie des Materialbandes nach dem Thermosublimationsdruck. Entsprechend den gedruckten Linien fehlt die weiße Präkursormischung. Rechts: Mikroskopaufnahme des Substrats nach dem Thermosublimationsdruck der leitende Linien aus sechs übereinander gedruckten und jeweils bei 425°C ausgeheizten ITO-Schichten. Das Verhältnis von Indium zu Zinn betrug bei dieser Probe 82:18.

Das zu druckende Layout war so angelegt, dass die Linien eine Sollbreite von 500 μm hatten. In Abbildung 5.3 ist zu erkennen, dass die gedruckten Linien eine tatsächliche Breite von $650 \pm 50 \mu\text{m}$ und eine Dicke von $32 \pm 11 \text{ nm}$ hatten. Durch das an den Kanten abgerundete Querschnittsprofil der Linien wurde für die Berechnung des spezifischen Widerstands ein rechteckiger Querschnitt mit 500 μm Breite und 32 nm Höhe angenommen. Dadurch, dass dünnere Bereiche der Linien den Widerstand dominieren, ist der zur Berechnung angenommene Querschnitt konservativ gewählt und führt eher zu einem größeren spezifischen Widerstand (siehe Gleichung 3.1). Die Länge der Linien war so gewählt, dass die Linien jeweils 250 μm weit auf die Metallkontakte gedruckt wurden.

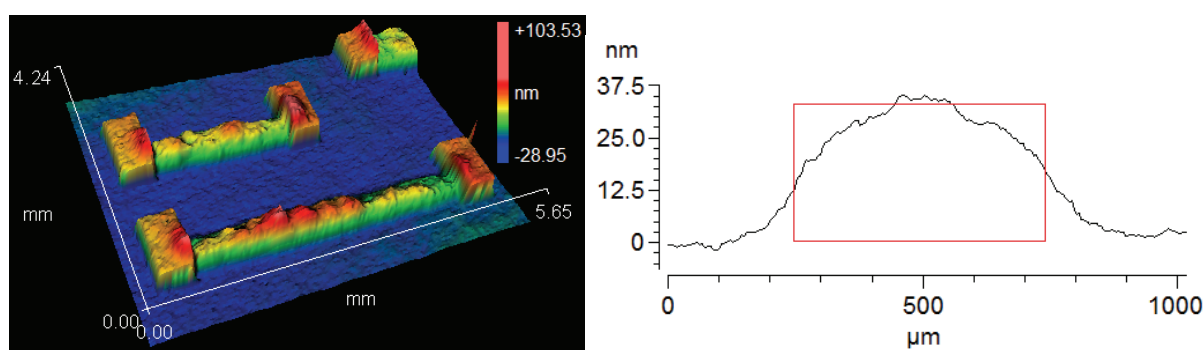


Abbildung 5.3: Diese Abbildungen zeigen per Weiβlichtinterferometrie angefertigte Aufnahmen von im Thermosublimationsdruck hergestellten leitenden Linien aus sechs übereinander gedruckten und jeweils bei 425°C ausgeheizten ITO-Schichten. An den Enden der Linien befinden sich zuvor gesputterte Metallkontakte aus Platin. Links: Aufnahme zweier gedruckter Linien mit Längen von zwei und vier mm. Rechts: Querschnitt durch eine solche Linie mit in diesem Fall ca. 650 μm Breite und 36 nm Höhe. Der zur Berechnung verwendete Querschnitt ist rot eingezeichnet.

Der spezifische Widerstand wurde, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, bestimmt, indem die elektrischen Widerstände R_i zwischen jeweils zwei Metallkontakten gemessen und der Querschnitt A_l der gedruckten Linien per Weiβlichtinterferometer bestimmt wurde. Mit diesen Werten kann nach Gleichung 3.1 der spezifische Widerstand ρ bestimmt werden. Über mehrere Versuche wurde nach dem Ausheizen an Luft im Mittel ein spezifischer Widerstand von $\rho = 42 \pm 24 \text{ m}\Omega\text{cm}$ erreicht. Der nach Gleichung 3.2 um den Widerstand des Messaufbaus und den Kontaktwiderstand bereinigte spezifische Widerstand ρ_{kor} betrug $28 \pm 17 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Um diese Werte zu verbessern wurden die gedruckten Linien für 4 min bei 425°C in Argon auf einer Heizplatte nachbehandelt. Danach betrugen $\rho = 2,3 \pm 0,3 \text{ m}\Omega\text{cm}$ und $\rho_{kor} = 1,6 \pm 0,6 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Eine Lagerung dieser nachbehandelten Schichten an Luft führte zu einer Erhöhung des spezifischen Widerstands. In einer beispielhaften Messung wurden nach fünf Tagen wieder $\rho_{kor} = 13,3 \text{ m}\Omega\text{cm}$ erreicht. Die hier gemachten Angaben zur Abweichung sind die über drei Proben bestimmte maximale Abweichung vom Mittelwert.

Zusätzlich wurden Aufnahmen der Schichten per REM angefertigt. Dazu wurden die Proben gebrochen und die Bruchkante von schräg oben aufgenommen. Abbildung 5.4 zeigt eine beispielhafte Aufnahme. Die Schichten sind auf dieser Längenskala sehr gleichmäßig und zeigen eine feinkörnige Struktur. Wie in Abbildung 5.4 zu sehen ist können die sechs gedruckten Schichten nicht mehr unterschieden werden.

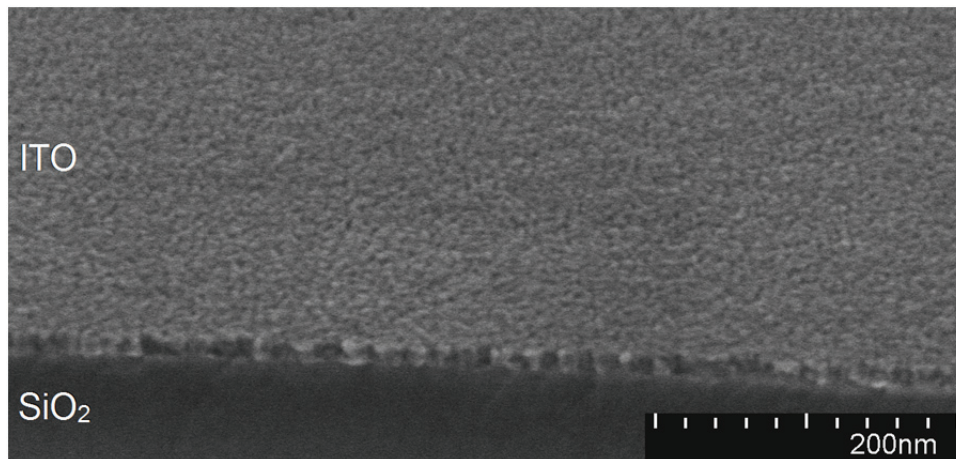


Abbildung 5.4: REM-Aufnahme von im Thermosublimationsdruck hergestellten leitenden Linien aus sechs übereinander gedruckten und jeweils bei 425°C ausgeheizten ITO-Schichten. Unter der ITO-Schicht ist die SiO₂-Schicht zu erkennen.

5.1.1.3 Drucken von Flächen

Das Drucken von langen, schmalen Linien aus ITO, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, funktionierte zuverlässig. Allerdings wird ITO für verschiedenste Anwendungen, vor allem in der Photovoltaik und bei OLEDs, auch in homogenen, großen Flächen benötigt.

Beim Drucken größerer Flächen wellt sich das Materialband jedoch unter der Wärmeeinwirkung des Druckkopfs und verliert den Kontakt zum Druckkopf. Dadurch wird der Ausdruck streifig und es können keine geschlossenen Flächen gedruckt werden. In Abbildung 5.5 ist ein Materialband nach dem Druck zu sehen. Nach ca. 1,5 mm verlor es teilweise den Kontakt zum Druckkopf und es wurde dort kein Präkursor mehr sublimiert. Der Grund dafür sind bei der Folienherstellung eingebrachte Eigenspannungen, die durch die verringerte Festigkeit bei erhöhter Temperatur zu Verformung führen [DuPont 2011].



Abbildung 5.5: Fotografie des Materialbandes nach dem Thermosublimationsdruck. Die zu druckende Fläche war 16 mm x 4 mm groß. Druckbeginn war im Bild oben.

Um die druckbare Fläche zu vergrößern stehen mehrere Lösungsansätze zur Verfügung. Präkursoren, die bei niedrigeren Temperaturen bzw. geringerer Energieeinbringung sublimieren, ermöglichen niedrigere Heizzeiten des Druckkopfs und damit eine geringere Wärmeeinwirkung auf das Materialband. Auch kann die Folie vor der Beschichtung gleichmäßig auf eine Temperatur erwärmt werden, die mindestens der später im Druckprozess einwirkenden Temperatur entspricht, um die thermische Schrumpfung während des Druckens zu reduzieren. Zusätzlich kann durch eine dünnere Folie oder eine Folie mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit die benötigte Spitztemperatur am Druckkopf reduziert werden, da dadurch das Temperaturgefälle durch die Folie reduziert wird.

Als alternativer Präkursor wurde Indium-trifluoroacetylacetonat ($\text{In}(\text{tfac})_3$) verwendet. Bei diesem wurde an einer Seitenkette des Ligands der Wasserstoff durch Fluor ersetzt. Im Allgemeinen weisen Trifluoroacetylacetonate eine ca. 20 % geringere Sublimationsenthalpie als Acetylacetonate auf und der Temperaturbereich, in dem der Präkursor sublimiert, verringert sich ebenfalls um ca. 20 % [Fahlman 2000]. Im Speziellen sublimiert $\text{In}(\text{tfac})_3$ in der TGA zwischen 125 und 250°C und zeigt damit einen um ungefähr 50°C zu geringeren Temperaturen verschobenen Masseverlust im Vergleich zu $\text{In}(\text{acac})_3$ (siehe Anhang A.1), was sich mit den Angaben in der Literatur deckt [Utsunomiya 1971]. Der Sublimationsbereich von $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ liegt in der TGA zwischen 200 und 260°C, aber durch die geringe Zugabe fällt es beim Gesamtprozess weniger ins Gewicht. Auch könnte es, wenn die beiden Präkursoren gut durchmischt sind, vom sublimierenden Indium-Präkursor mitgerissen und übertragen werden. Dank dem früher sublimierenden $\text{In}(\text{tfac})_3$ konnte die benötigte Heizzeit von 15 ms auf 10 ms reduziert werden, wodurch die Wellung im Materialband später auftrat.

Die Temperatur, die das Materialband am Druckkopf erreicht ist nicht genau bekannt. Sie kann als größer als die Sublimationstemperatur abgeschätzt werden, da sich ein Temperaturabfall vom Druckkopf durch die Folie bis zur Präkursorschicht ergibt. Zur Reduktion der thermischen Schrumpfung wurden die bereits vom Hersteller thermisch

vorbehandelte PI-Folie Kapton HPP-ST [DuPont 2006] verwendet und alternativ die bisher verwendete Folie Kapton HN [DuPont 2011] in einem Heizofen vorbehandelt. Die Behandlungstemperatur von Kapton HPP-ST ist nicht bekannt, Kapton HN wurde bei Temperaturen von 150 bis 370°C vorbehandelt. Die geringste Wellung durch die Wärmeeinwirkung des Druckkopfs zeigte sich bei dem bei 370°C vorbehandelten HN wie auch bei dem vom Hersteller vorbehandelten HPP-ST. Es konnten dadurch größere Flächen gedruckt werden. Es traten dennoch leichte Wellungen auf, die zu Defekten im Druckbild führten.

Mit einem dünneren Träger mit 12,5 statt 25 µm Dicke, wie auch mit der Variante Kapton MT [DuPont 2014b], welche eine vierfache Wärmeleitfähigkeit gegenüber HN bietet, wurden jeweils vergleichbare Ergebnisse wie zuvor mit HPP-ST wie auch dem bei 370°C behandelten HN erreicht.

Durch eine Reduzierung der Versorgungsspannung des Druckkopfs und gleichzeitige Erhöhung der Heizzeit wurde bei vergleichbarer Energieeinbringung (siehe Gleichung 4.2) eine langsamere und gleichmäßigere Wärmeausbreitung im Transfermedium erreicht. Dadurch konnte die maximal druckbare Fläche ebenfalls leicht erhöht werden.

Durch eine Kombination dieser Lösungsansätze konnte die druckbare Fläche vergrößert werden. Die optimierten Versuchsparameter werden im Folgenden zusammengefasst. 6,07 wt%, $\text{In}(\text{tfac})_3$ und 1,13 wt% $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ wurden jeweils in Chloroform gelöst und in einem Volumenverhältnis von 5 zu 1 gemischt. Dies ergab eine Mischung mit insgesamt 5,3 wt% Feststoffanteil und einem Verhältnis von Indium zu Zinn von 95:5. Diese Mischung wurde mit einem 80 µm hohen Rakelspalt auf die PI-Folie aufgerakelt. Verwendung fand eine 25 µm dicke Folie vom Typ Kapton HN, die zuvor in einem Ofen bei 370°C vorbehandelt wurde. Als Substrat dienten 15 mm x 15 mm große und 700 µm dicke Gläser des Typs 1737F [PGO 2015] von Corning. Vor dem Bedrucken wurde diese entsprechend der Beschreibung in Kapitel 4.2.5 gereinigt. Der Thermosublimationsdruck erfolgte mit einer Heizzeit der Druckpunkte von 12,5 ms bei einer Versorgungsspannung von 20 V bei einem Abstand von 0,25 mm. Die im Thermosublimationsdruck aufgebrachte Schicht wurde an Umgebungsatmosphäre für 4 min auf einer 425°C heißen Heizplatte nachbehandelt. Der Prozess des Thermosublimationsdrucks und der Nachbehandlung wurden sechsmal durchgeführt.

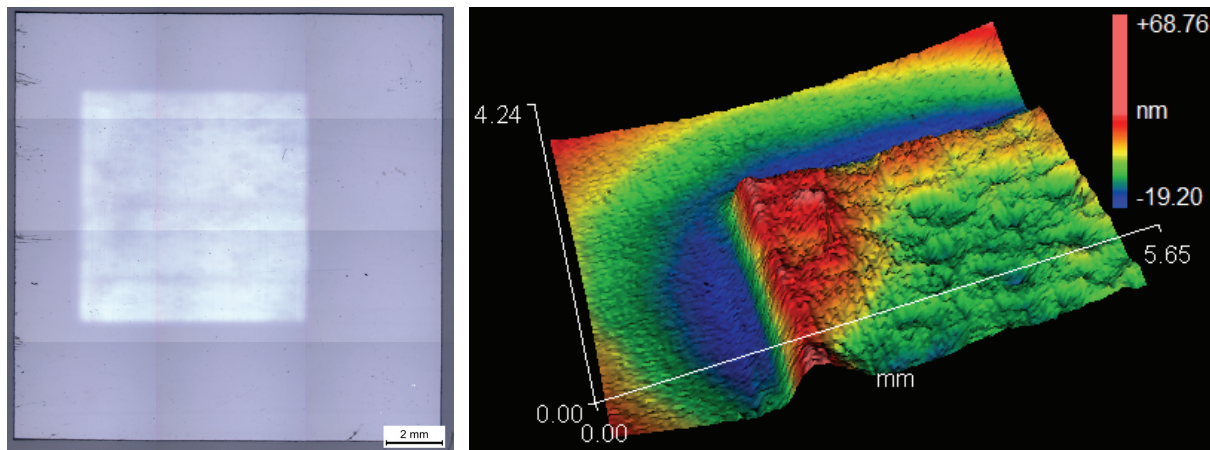


Abbildung 5.6: Links: Eine Mikroskopaufnahme eines Substrats mit einer per Thermosublimationsdruck hergestellten 8 mm x 8 mm großen Fläche aus ITO auf Glas. Rechts: Aufnahme einer Ecke der Fläche per Weißlichtinterferometer.

Durch eine Kombination dieser Maßnahmen konnte eine 8 mm x 8 mm große ITO-Fläche gedruckt (siehe Abbildung 5.6 links) und nach der Methode von van der Pauw (siehe Kapitel 3.3) ihr spezifischer Widerstand bestimmt werden. Nach dem Ausheizen an Luft lag dieser bei $\rho_{kor} = 64 \text{ m}\Omega\text{cm}$, was im Bereich der zuvor bei den gedruckten Linien bestimmten Werte liegt. Allerdings ist die Schichtdicke mit $40 \pm 20 \text{ nm}$ sehr inhomogen. Dies ist in Abbildung 5.6 rechts in einer per Weißlichtinterferometer angefertigten Aufnahme eines Teils der Schicht zu erkennen. Damit ergibt sich eine Abweichung von $\pm 32 \text{ m}\Omega\text{cm}$.

5.1.2 Aluminium-Zink-Oxid

Zur Herstellung von AZO-Schichten per Thermosublimationsdruck wurden als Präkursoren $\text{Zn}(\text{acac})_2$ und Aluminium-Acetylacetonat ($\text{Al}(\text{acac})_3$) verwendet.

In einem ersten Versuch wurde ein Verhältnis von Zink zu Aluminium von 98:2 angestrebt und auch so in der Lösung eingestellt. Per XPS konnte in einer gedruckten Schicht, weder vor noch nach dem Ausheizen bei 425°C an Luft, Aluminium nachgewiesen werden. Auch durch eine Erhöhung des Verhältnisses in der Lösung auf 90:10 konnte kein Aluminium in der per Thermosublimationsdruck hergestellten Schicht nachgewiesen werden.

Auf dem Materialband war kein sichtbarer Rückstand des Präkursors zu erkennen. Das Verdrucken der beiden Präkursoren getrennt voneinander war erfolgreich, das heißt beide bildeten sichtbare Schichten auf dem Substrat. Allerdings fiel auf, dass $\text{Al}(\text{acac})_3$ auf dem Substrat wieder sublimierte, wenn es auf eine Heizplatte gelegt wurde. Dies erklärt, warum in der ausgeheizten Schicht per XPS kein Aluminium nachgewiesen werden konnte. Warum

auch in der nicht ausgeheizten Schicht kein Aluminium detektierbar war, konnte nicht geklärt werden.

5.1.3 Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur und Fazit

Im Folgenden werden die erreichten Ergebnisse mit Literaturwerten verglichen. Dies geschieht nur für ITO, da keine Leiter aus AZO realisiert werden konnten.

Bel Hadj Tahar [Bel Hadj Tahar 1998] gibt eine große Übersicht über die elektrische Leistungsfähigkeit von ITO-Schichten aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren. Per Aufdampfen wurden im besten Fall ein spezifischer Widerstand ρ von 0,18 m Ω cm, per Sputtern 0,13 m Ω cm erreicht. Das beste Ergebnis bei Verwendung der CVD wurde von Maruyama und Fukui [Maruyama 1991] erreicht. Sie verwendeten Indium- und Zinn-Acetylacetonat als Präkursor und erreichten $\rho = 0,18$ m Ω cm. Bei flüssig prozessierten ITO-Schichten lag der niedrigste erreichte spezifische Widerstand bei 0,33 m Ω cm. Bei Verwendung von Acetylacetonat wurden 10,1 m Ω cm erreicht [Gallagher 1993].

Der im Rahmen dieser Arbeit per Thermosublimationsdruck von Linien aus ITO erreichte spezifische Widerstand korrigiert um den Kontaktwiderstand betrug $\rho_{kor} = 1,6 \pm 0,6$ m Ω cm. Dieser Wert liegt eine Größenordnung über den besten Werten in der Literatur und erreicht den zu Beginn dieses Kapitels geforderten Wert von 10^{-4} Ω cm nicht. Dennoch wurde mit diesen ersten Versuchen ein guter Wert erreicht, der auch in der Literatur nicht immer unterboten wird.

Der spezifische Widerstand könnte noch weiter verringert werden, indem das Verhältnis von Indium zu Zinn optimiert wird. Der Unterschied des spezifischen Widerstands bei den hier eingestellten 10 at% Zinn und dem in der Literatur angegeben optimalen Wert von 3 at% [Maruyama 1991] bzw. 8 at% [Gallagher 1993, Tomonaga 2001] liegt bei einem Faktor von 10 bzw. 2 bis 0. Eine Nachbehandlung der Schichten in einer reduzierenden statt nur sauerstoffarmen Atmosphäre, wie im Rahmen dieser Arbeit, könnte der spezifische Widerstand noch verbessern. In vergleichbaren Arbeiten verbesserte er sich dabei um den Faktor drei [Tomonaga 2001].

Die per Thermosublimationsdruck hergestellten ITO-Flächen waren aufgrund der in Kapitel 5.1.1.3 dargestellten Probleme trotz Optimierung der Versuchsparameter mit unter 100 mm² immer noch klein. Aber es konnte gezeigt werden, dass es möglich war, Flächen zu drucken. Die maximal druckbare Fläche könnte noch weiter vergrößert werden, indem eine dünnere, thermisch vorbehandelte Folie vom Typ Kapton HPP-ST oder eine dünnere Folie

vom Typ Kapton MT mit höherer thermischer Leitfähigkeit verwendet wird. Auch könnten leichter sublimierbare Präkursoren die nötige Heizzeit und damit die Wärmeeinwirkung auf die Folie verringern.

Weitere Druckparameter, wie die Rakelspalthöhe beim Beschichten des Trägers oder der Abstand zwischen Druckkopf und Substrat wurden nicht untersucht. Diese beiden Parameter könnten die Dicke einer gedruckten Schicht aber noch erhöhen und so den Gesamtaufwand bei der Herstellung durch weniger zu druckende Schichten reduzieren. Ein verringerter Abstand könnte zusätzlich die Kantenschärfe der Linien verbessern und so auch noch schmalere Linien gedruckt werden.

5.2 Elektrisch halbleitende Metalloxide

Als halbleitende Metalloxide wurden für diese Arbeit ZnO und IZO gewählt. Abbildung 5.7 zeigt schematisch den Aufbau eines TFTs in Bottom-Gate-Bottom-Contact-Bauweise, wie er im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde. In diesem Fall dient das Substrat aus dotiertem Silizium als Gate. Darauf befindet sich ein Dielektrikum zur Isolierung und darauf sind die Elektroden Source und Drain aufgebracht. Substrate mit dieser Struktur wurden fertig bezogen [Fraunhofer-IPMS 2014]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Halbleiter aus ZnO oder IZO per Thermosublimationsdruck aufgedruckt. Es existieren noch weitere Bauweisen von TFTs mit veränderten Schichtreihenfolgen.



Abbildung 5.7: Schematischer Aufbau eines TFTs in Bottom-Gate-Bottom-Contact-Bauweise, wie er im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde.

Als Anforderung an TFTs in Displays wird eine Mobilität der Ladungsträger von mind. $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für aktuelle 4K-Displays mit 240 Hz Bildwiederholrate genannt [Kamiya 2010]. Je höher die Mobilität ist, desto höhere Schaltfrequenzen sind erreichbar. Es können auch größere Ströme geschaltet bzw. der TFT kleiner gestaltet werden. Für die Anwendung eines TFTs in Displays existieren noch weitere Anforderungen [Fortunato 2012]. Die von Source zu Drain fließenden Ströme sollten ein Verhältnis zwischen an- und ausgeschaltetem Zustand (On/Off-Verhältnis) von mind. 10^6 aufweisen. Die Schwellspannung V_{th} sollte größer 0 V sein, damit bei einer Spannung V_{GS} von 0 V zwischen Gate und Source kein Strom fließt.

Diese Kennwerte des TFTs sind nicht nur durch den Halbleiter bestimmt. Auch die Bestandteile Dielektrikum und Leiter, deren Abstimmung aufeinander und die Architektur des TFTs beeinflussen diese. So kann beispielsweise ein Leckstrom zwischen Gate- und Drain-Elektrode den gemessenen Off-Strom deutlich erhöhen, da sich bei der Messung des Stroms beide addieren.

5.2.1 Zinkoxid

Zur Vergleichbarkeit mit den im Rahmen der Vorversuche in Kapitel 4.1.2 hergestellten TFTs auf Basis von ZnO wird dies mit dem finalen Versuchsaufbau aus Kapitel 4.2 wiederholt.

Als Präkursor wurde wieder $\text{Zn}(\text{acac})_2$ verwendet. Dies wurde zu 3 wt% in 2-Methoxyethanol gelöst und mit einem 80 μm hohen Rakelspalt auf eine 25 μm dicke PI-Folie vom Typ Kapton HN [DuPont 2011] aufgerakelt. Die Schichtdicke der aufgerakelten Präkursormischung auf dem Materialband betrug $1,1 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Abbildung 5.8 zeigt links ein Foto des Materialbands nach dem Drucken.

Als Substrat wurden 15 mm x 15 mm große Silizium-Wafer mit 675 μm Dicke verwendet. Auf diesen befindet sich eine vorgefertigte Bottom-Gate-Transistorstruktur zur Halbleiterevaluation [Fraunhofer-IPMS 2014]. Diese besteht aus einer vollflächigen, 90 nm dicken Isolationsschicht aus SiO_2 und mehreren, in einem lithografischen Prozess vorgefertigten Source- und Drain-Strukturen aus Gold mit einer darunter liegenden ITO-Schicht als Haftvermittler. Insgesamt hat die Source- und Drain-Struktur eine Dicke von 40 nm. Die Kanallänge L beträgt 20 μm , die Kanalweite $W = 10 \mu\text{m}$. Die Reinigung erfolgte wie in Kapitel 4.2.5 beschrieben.

Der Thermosublimationsdruck erfolgte mit einer Heizzeit der Druckpunkte von 15 ms. Die übrigen Druckparameter sind in Kapitel 4.2.7 angegeben. Die Nachbehandlung der gedruckten Schicht zur Umwandlung des Präkursors in das Metalloxid erfolgte in einem UV-Trockenschrank UVACUBE 2000 [Hönle 2013] von Hönle unter einer eisendotierten Quecksilberdampfampe mit einer Intensität von $0,6 \text{ W/cm}^2$ und 5 min Behandlungszeit. Zur Erhöhung der Sauerstofffehlstellen und damit Verbesserung der Halbleitereigenschaften wurden die Schichten anschließend für 1 min bei 325°C in Argon ausgeheizt. Die Dicke der ZnO-Schicht auf dem Substrat lag nach dieser Behandlung bei $14 \pm 6 \text{ nm}$. In Abbildung 5.8 rechts ist eine Weißlichtinterferometrieaufnahme einer TFT-Struktur mit dem aufgedruckten und nachbehandelten ZnO zu sehen.

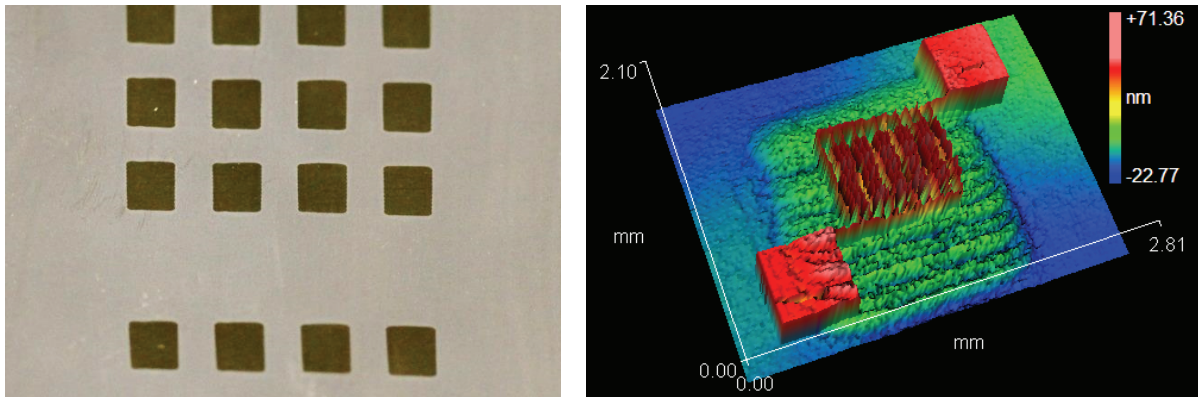


Abbildung 5.8: Links: Fotografie des Materialbandes nach dem Thermosublimationsdruck. Zu erkennen ist der weiße Film aus $\text{Zn}(\text{acac})_2$ und die ca. 1,5 mm x 1,5 mm großen Flächen, von denen der Präkursor beim Drucken sublimiert ist. Rechts: Eine per Weißlichtinterferometrie angefertigte Aufnahme eines Ausschnitts des Substrats. Zu erkennen sind die Source- und Drain-Elektroden eines TFTs mit der aufgedruckten und bereits nachbehandelten Schicht aus ZnO.

Die so hergestellten TFTs mit Halbleiterschichten aus ZnO zeigten bei der elektrischen Charakterisierung, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, eine Mobilität von $3,7 \pm 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, eine Schwellspannung von $10,3 \pm 3,2 \text{ V}$ und ein On/Off-Verhältnis von $9,8 \pm 4,6 \cdot 10^4$. Die hier gemachten Angaben zur Abweichung sind die über vier TFTs auf einem Substrat bestimmte maximale Abweichung vom Mittelwert. In Abbildung 5.9 sind je eine beispielhafte Transfer- und Ausgangskennlinie eines solchen TFTs dargestellt. Die Transferkennlinien zeigen eine deutlich Hysterese zwischen der Erhöhung und der Verringerung von V_{GS} , sowie kein klares und steiles Ansteigen des On-Stroms. Die Ausgangskennlinien weisen bei $V_{DS} = 0 \text{ V}$ einen Strom nahe 0 A auf und zeigen ein lineares Verhalten beim Durchlaufen des Nullpunkts. Im gesättigten Bereich steigt I_{DS} allerdings nicht quadratisch mit V_{GS} an. Damit konnte zwar ein Halbleiterverhalten gezeigt werden, dieses ist aber nicht sehr gut.

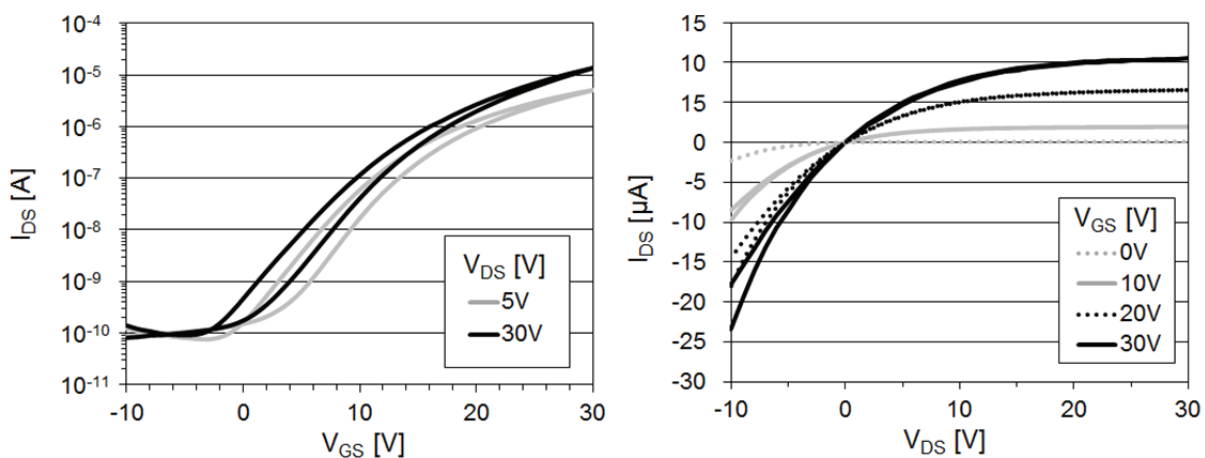


Abbildung 5.9: Transferkennlinie (links) und Ausgangskennlinie (rechts) eines TFTs mit per Thermosublimationsdruck hergestellter Halbleiterschicht aus ZnO.

5.2.2 Indium-Zink-Oxid

Wie in den Versuchen zuvor gezeigt, weist ZnO kein sehr gutes Halbleiterverhalten auf. Ein solches ist, wie in Kapitel 2.2.1.2 beschrieben, durch Kombination von mehreren Metalloxiden deutlich einfacher zu erreichen. Daher wurden TFTs mit halbleitenden Schichten aus IZO hergestellt, wobei zwei verschiedene Indium-Präkursoren Anwendung fanden. Dies wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

5.2.2.1 Indium-Zink-Oxid aus $\text{In}(\text{acac})_3$ und $\text{Zn}(\text{acac})_2$

Als Präkursoren wurden $\text{In}(\text{acac})_3$ und $\text{Zn}(\text{acac})_2$ verwendet. Diese wurden zu 3,5 wt% bzw. 2,25 wt% jeweils in 2-Methoxyethanol gelöst und dann gemischt, sodass sich eine Lösung mit einem Verhältnis von Indium zu Zink von 60 zu 40 bei insgesamt 3 wt% Feststoff in der Lösung ergab.

Die Mischung wurde mit einem 80 μm hohen Rakelspalt auf eine 25 μm dicke PI-Folie vom Typ Kapton HN [DuPont 2011] aufgerakelt. Die Schichtdicke der aufgerakelten Präkursormischung auf dem Materialband betrug $0,7 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Das Substrat und seine Vorbehandlung waren identisch zu den Versuchen mit ZnO im vorherigen Kapitel 5.2.1.

Der Thermosublimationsdruck erfolgte mit einer Heizzeit der Druckpunkte von 20 ms. Die übrigen Druckparameter sind in Kapitel 4.2.7 angegeben. Die Nachbehandlung der gedruckten Schicht zur Umwandlung des Präkursors in das Metalloxid erfolgte für 4 min auf einer 425°C heißen Heizplatte an Umgebungsluft. Es wurden drei Halbleiterschichten auf ein Substrat aufgebracht und die Nachbehandlung für jede Schicht durchgeführt. Mehrere Schichten wurden gewählt, da in verschiedenen Quellen gezeigt wird, dass mehrere übereinander aufgebrachte, flüssigprozessierte Schichten aus IZO oder IGZO die erreichbare Mobilität deutlich steigern können [Haeming 2014, Kim 2012, Walker 2013]. Dies wird vor allem damit begründet, dass Lücken in der ersten Schicht, die beim Ausheizen der Liganden oder anderer Lösungsbestandteile entstehen, von den nachfolgenden Schichten geschlossen werden. Eine höhere Anzahl als zwei bis drei Schichten führt erst bei besonders dünnen Schichten zu noch besseren Ergebnissen, was den Aufwand der Herstellung aber deutlich erhöht.

Eine Fotografie des gesamten Substrats nach dem Aufbringen der drei Schichten IZO ist in Abbildung 5.10 (links) dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass insgesamt 16 TFTs in Vierergruppen mit unterschiedlicher Kanallänge vorhanden sind. Im Rahmen dieser Arbeit

wurden, wie zuvor angegeben, nur die TFTs mit $L = 20\ \mu\text{m}$ ausgewertet. Die bedruckte Fläche pro TFT ist jeweils ca. $1,5\ \text{mm} \times 1,5\ \text{mm}$ groß.

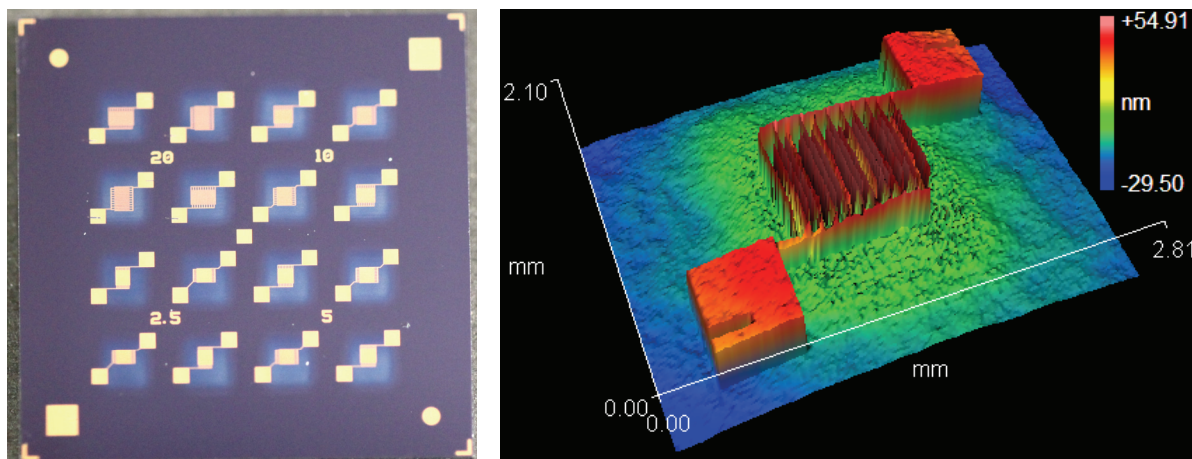


Abbildung 5.10: Links: Fotografie des $15\ \text{mm} \times 15\ \text{mm}$ großen Substrats mit den drei aufgedruckten und nachbehandelten Schichten aus IZO. Rechts: Eine per Weißlichtinterferometrie angefertigte Aufnahme eines TFTs mit den drei aufgedruckten und nachbehandelten Schichten aus IZO und den Source- und Drain-Elektroden.

In Abbildung 5.10 (rechts) ist eine per Weißlichtinterferometrie angefertigte Aufnahme eines Ausschnitts des Substrats zu sehen. Zu erkennen sind die Source- und Drain-Elektroden eines TFTs mit den drei aufgedruckten und nachbehandelten Schichten aus IZO. Die Dicke der drei Schichten aus IZO betrug insgesamt $12 \pm 3\ \text{nm}$. Dies liegt im Bereich der Schichtdicke einer Schicht aus ZnO (siehe Kapitel 5.2.1). Die Ursache sollte in der Nachbehandlung der aufgedruckten Schichten zu finden sein. Zum einen wurden auf der Heizplatte deutlich höhere Temperaturen erreicht als im UV-Trockenschrank, wodurch die Dichte der Schicht größer sein sollte. Zum anderen dürfte die Menge des Präkursors, der auf der Heizplatte bei der Wärmeeinwirkung von unten erneut sublimiert höher sein als im UV-Trockenschrank. Dort wird die Wärme von oben auf die Schicht eingebracht und mit der Strahlung der Lampe wird die Zersetzung anders verlaufen.

Das per XPS bestimmte Verhältnis von Indium zu Zink betrug nach dem Drucken 23:77 und nach dem Ausheizen der gedruckten Schichten 44:56. Damit ist nach dem Drucken deutlich weniger Indium in der Schicht als zuvor in der Lösung eingewogen wurde. Die Einwaage betrug 60:40. Demnach sublimierte deutlich mehr Zinkpräkursor vom Materialband als Indiumpräkursor. Eine höhere Flüchtigkeit des Zinkpräkursors erklärt dies. In der TGA sublimiert $\text{Zn}(\text{acac})_2$ im Bereich von 100 bis 280°C und $\text{In}(\text{acac})_3$ erst im Bereich von 160 bis 290°C (siehe Anhang A.1 sowie [Arii 2006, Utsunomiya 1971]). Nach dem Ausheizen verschiebt sich das Verhältnis wieder. Dies bestätigt die Annahme, dass die Präkursoren auf

der Heizplatte erneut sublimieren, was bei $\text{Zn}(\text{acac})_2$ stärker auftritt als bei $\text{In}(\text{acac})_3$, wodurch sich das Mischungsverhältnis erneut ändert. Auch dies lässt sich durch die unterschiedliche Flüchtigkeit der Präkursoren erklären.

Die elektrische Charakterisierung der so hergestellten TFTs erfolgte nach Kapitel 3.4. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 als Mittelwert aus je vier TFTs auf zwei Substraten angegeben. Die Angabe der Abweichungen bezieht sich auf die maximale Abweichung eines TFTs vom Mittelwert.

Tabelle 5.2: Die elektrischen Kennwerte von TFTs mit drei per Thermosublimationsdruck aufgebracht und bei 425°C ausgeheizten Schichten aus IZO.

Mobilität μ	$5,3 \pm 1,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Schwellspannung V_{th}	$6,5 \pm 0,8 \text{ V}$
On-Strom I_{on}	$27,7 \pm 8,6 \text{ mA}$
Off-Strom I_{off}	$13,7 \pm 15,1 \text{ pA}$
On/Off-Verhältnis I_{on}/I_{off}	$3,0 \pm 7,0 \cdot 10^9$

Beispielhaft werden eine Transfer- und Ausgangskennlinie in Abbildung 5.11 gezeigt. Die Kennlinien zeigen keine sichtbare Hysterese zwischen der Erhöhung und der Verringerung von V_{GS} bzw. V_{DS} , sowie ein klares und steiles Ansteigen des Stroms in den Transferkennlinien. Die Ausgangskennlinien weisen bei $V_{DS} = 0\text{V}$ einen Strom nahe 0 V auf und zeigen ein lineares Verhalten beim Durchlaufen des Nullpunkts. Sie gehen mit steigendem V_{DS} in Sättigung und bei $V_{DS} = 30\text{V}$ steigt I_{DS} quadratisch mit V_{GS} an. Insgesamt zeigen die Kennlinien also ein sehr gutes Halbleiterverhalten.

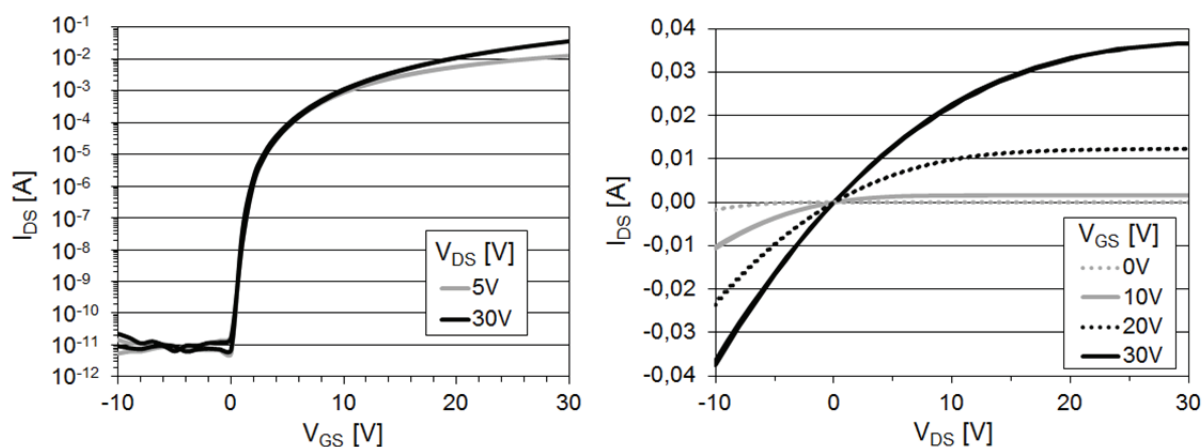


Abbildung 5.11: Transferkennlinie (links) und Ausgangskennlinie (rechts) eines TFTs mit drei per Thermosublimationsdruck aufgebracht und bei 425°C ausgeheizten Schichten aus IZO.

Abbildung 5.12 zeigt eine per REM erzeugte Aufnahme eines Ausschnitts eines solchen TFTs. Dazu wurden die Proben gebrochen und auf die Bruchkante von schräg oben aufgenommen. Die drei übereinander gedruckten und jeweils bei 425°C ausgeheizten IZO-Schichten sind nicht differenzierbar. Unter der IZO-Schicht ist das Dielektrikum aus SiO₂ und in der linken Bildhälfte eine Elektrode aus ITO und Gold zu erkennen. Die gedruckten Schichten sind auf dieser Längenskala sehr gleichmäßig und zeigen eine glatte bis feinkörnige Struktur.

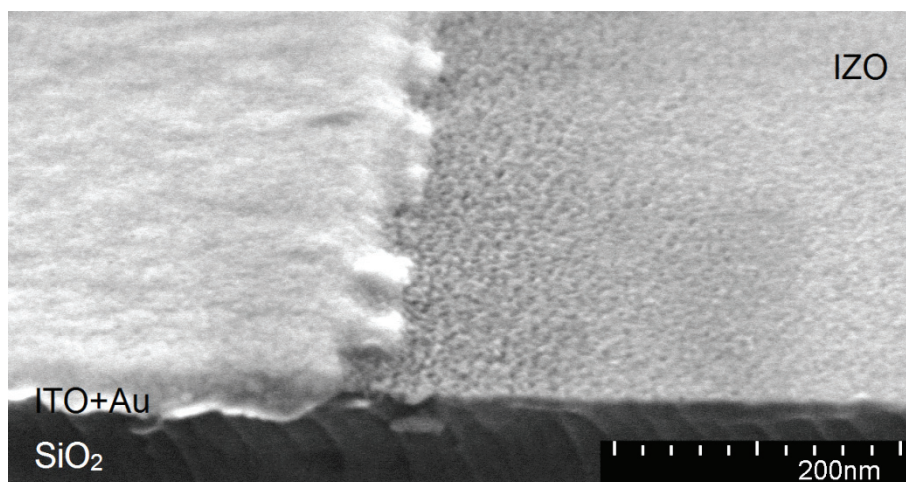


Abbildung 5.12: REM-Aufnahme von im Thermosublimationsdruck hergestelltem IZO aus drei übereinander gedruckten und jeweils bei 425°C ausgeheizten Schichten. Unter der IZO-Schicht ist die SiO₂-Schicht und in der linken Bildhälfte eine Elektrode aus ITO und Gold (ITO+Au) zu erkennen.

5.2.2.2 Indium-Zink-Oxid aus In(tfac)₃ und Zn(acac)₂

Es wurde ein weiterer Versuch unternommen, TFTs mit IZO als Halbleiter herzustellen, bei dem die beiden Präkursoren möglichst bei gleichen Temperaturen sublimieren. Damit sollte untersucht werden, ob dies Vorteile bei der Herstellung und den Halbleitereigenschaften bietet. Dazu wurde statt In(acac)₃ das bereits bei ITO in Kapitel 5.1.1.3 eingesetzte In(tfac)₃ als Präkursor für Indiumoxid verwendet. In der TGA zeigt In(tfac)₃ im gleichen Temperaturbereich wie Zn(acac)₂ einen deutlichen Gewichtsverlust durch Sublimation (siehe Anhang A.1 und [Arii 2006, Utsunomiya 1971]).

In(tfac)₃ und Zn(acac)₂ wurden in Chloroform gelöst und gemischt, sodass wie zuvor beim Mischen der Lösungen ein Verhältnis von Indium zu Zink von 60:40 bei insgesamt 3 wt% Feststoffanteil in der Lösung eingestellt wurden. Die Versuchsdurchführung entsprach der zuvor in Kapitel 5.2.2.2 beschriebenen. Die Heizzeit der Druckpunkte konnte allerdings von zuvor 20 ms auf 10 ms reduziert werden.

In Tabelle 5.3 werden die elektrischen Kennwerte als Mittelwert aus vier gemessenen TFTs auf einem Substrat angegeben. Im Vergleich zu den Ergebnissen auf Basis von $\text{In}(\text{acac})_3$ ist die Mobilität niedriger, die Schwellspannung geringer und dabei sogar negativ. Bei nahezu gleichem On-Strom stellt sich durch einen deutlich größeren Off-Strom ein kleineres On/Off-Verhältnis ein.

Tabelle 5.3: Die elektrischen Kennwerte von TFTs mit drei per Thermosublimationsdruck aufgetragenen und bei 425°C ausgeheizten Schichten aus IZO unter Verwendung von $\text{In}(\text{tfac})_3$.

Mobilität μ	$2,3 \pm 0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Schwellspannung V_{th}	$-6,5 \pm 0,6 \text{ V}$
On-Strom I_{on}	$28,0 \pm 1,8 \text{ mA}$
Off-Strom I_{off}	$9,0 \pm 7,0 \text{ nA}$
On/Off-Verhältnis I_{on}/I_{off}	$9,9 \pm 9,0 \cdot 10^6$

Die Kennlinien weisen eine deutliche Hysterese und kein steiles Anschaltverhalten in der Transferkennlinie auf. Die Transferkennlinien sind deutlich zu negativen Spannungen verschoben, was sich in der negativen Schwellspannung ausdrückt. Dies bedeutet, dass der Halbleiter zu einem Leitterverhalten tendiert.

Zusätzlich wurden die gedruckten und bei 425°C ausgeheizten Schichten per XPS untersucht. Dabei wurde ein Verhältnis von Indium zu Zink von 63:37 festgestellt, was fast exakt dem bei der Lösungsherstellung eingewogenen Verhältnis entspricht. Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen, bei denen das Mischungsverhältnis nach dem Drucken und Ausheizen nicht der Einwaage entsprach, sublimieren die beiden eingesetzten Präkursoren in der TGA im gleichen Temperaturbereich und das Mischungsverhältnis bleibt dadurch konstant. Allerdings wurde mit ca. 9 at% eine deutliche Menge Fluor in der Schicht detektiert, die aus dem Präkursor stammt. Es ist bekannt, dass fluorhaltige Präkursoren meist zur Bildung von Metallfluoriden [Hubert-Pfalzgraf 1992] führen. Dadurch können Sauerstofffehlstellen und Ladungsträgerfallen im Halbleiter entstehen, die den hohen Off-Strom, die negative Schwellspannung und die Hysterese verursachen können.

Insgesamt konnte nicht gezeigt werden, ob die ähnliche Sublimationstemperatur der beiden Präkursoren einen Vorteil gegenüber den unterschiedlichen im vorherigen Kapitel hat. Lediglich die Heizzeit der Druckpunkte konnte durch die insgesamt niedrigere Sublimationstemperatur verkürzt werden.

5.2.3 Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur und Fazit

In der Literatur sind Transistoren mit flüssigprozessiertem ZnO zu finden, die Mobilitäten von 0,1 bis 5 cm²/Vs erreichten. Im Falle von IZO liegen die Literaturwerte zwischen 6 und 20 cm²/Vs [Fortunato 2012, Kamiya 2010, Walker 2013]. Mit vakuumprozessierten Metalloxiden können noch höhere Mobilitäten bis ca. 100 cm²/Vs erreicht werden [Fortunato 2012].

Die mit ZnO im Thermosublimationsdruck erreichte Mobilität liegt damit deutlich unter den Werten aus der Literatur. Allerdings wurde hier keinerlei Optimierung betrieben. Bei vergleichbaren Herstellungsbedingungen wurden hier zu den Vorversuchen in Kapitel 4.1.2.2 analoge Ergebnisse erzielt. Die etwas umfangreicheren Tests im Rahmen der Vorversuche zeigen, dass auch im Thermosublimationsdruck Werte von 0,1 cm²/Vs erreicht werden können.

Mit IZO aus In(acac)₃ und Zn(acac)₂ im Thermosublimationsdruck konnten die einleitend geforderten Kennwerte, wie eine Mobilität über 5 cm²/Vs, ein On/Off-Verhältnis über 10⁶ und eine Schwellspannung über 0 V erreicht und teilweise übertroffen werden. Im Vergleich zur Literatur ist die Mobilität niedrig. Das Ergebnis könnte noch verbessert werden, indem die Anzahl und Dicke der Schichten, sowie das Verhältnis von Indium zu Zink und die Temperatur der Nachbehandlung optimiert werden. Ein Einfluss dieser Parameter wird in der Literatur gezeigt [Haeming 2014, Kim 2012, Walker 2013]. Die Schwankung der bestimmten Kennwerte ist zwar nicht groß, müsste für eine Verwendung in Displays oder in komplexen Schaltungen aber deutlich verringert werden. Zusätzlich müsste die Veränderung der Kennwerte, vor allem der Schwellspannung, unter elektrisch induziertem Stress beim Betrieb des TFTs in einer Schaltung untersucht werden. Dies kann einen erheblichen Einfluss auf die Einsatzmöglichkeiten eines TFTs haben [Fortunato 2012].

5.3 Elektrisch isolierende Metalloxide

In Abbildung 5.13 ist der Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Plattenkondensatoren dreidimensional und als Schnittansicht durch den eigentlichen Kondensatorbereich schematisch dargestellt. Dabei wird auf einem isolierenden Substrat aus Glas eine Elektrode aus Platin per Sputtern, dann das Metalloxid per Thermosublimationsdruck und anschließend eine weitere Elektrode aus Platin per Sputtern aufgebracht. Als dielektrische Metalloxide wurden dabei HfO₂ und YHfO gewählt.

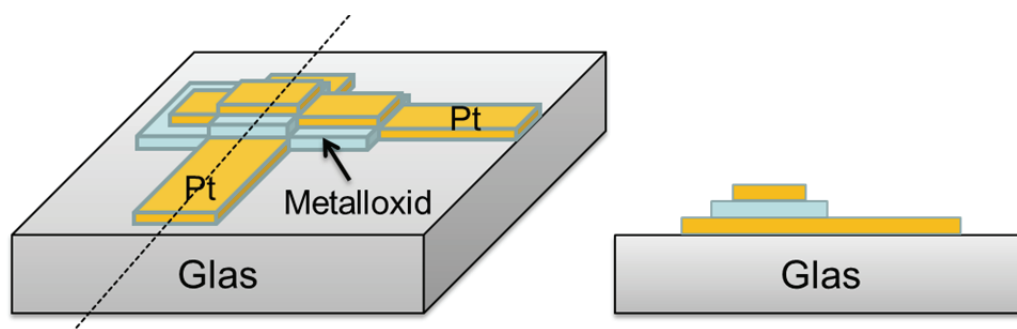


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Kondensators mit einem Dielektrikum aus Metalloxid zwischen zwei Platinelektroden (Pt). Die zweidimensionale Ansicht rechts stellt einen Schnitt durch den eigentlichen Kondensatorbereich entlang der gestrichelten Linie dar.

Die wichtigsten elektrischen Kennwerte von Kondensatoren sind die relative Permittivität, die Leckstromdichte und die Durchschlagfeldstärke. Um einen deutlichen Vorteil gegenüber SiO_2 aufzuweisen, sollte die relative Permittivität bei mind. 10 liegen [Wager 2008]. Die Leckstromdichte sollte für die Anwendung in TFTs idealerweise unter 10 nA/cm^2 bei einer Feldstärke von 1 MV/cm liegen und dabei eine Durchschlagfeldstärke von über 4 MV/cm erreicht werden [Wager 2008], wobei dies beispielhafte Werte sind, die je nach Anwendung des TFTs höher oder tiefer angesetzt werden können.

5.3.1 Hafniumdioxid

Wie bereits in Kapitel 2.2.1.3 erwähnt, sind ZrO_2 und HfO_2 wegen ihrer hohen relativen Permittivität besonders interessante Metalloxide für das Dielektrikum eines Kondensators oder TFTs. Es sind keine für diese Arbeit bedeutenden Unterschiede der beiden Metalloxide in ihrer Verwendung als Dielektrikum bekannt. HfO_2 wurde gewählt, da der Präkursor problemlos in höheren Konzentrationen gelöst werden konnte und für Kondensatoren höhere Schichtdicken als beispielsweise für Halbleiter zu empfehlen sind.

Als Präkursor wurde Hafnium-Acetylacetonat ($\text{Hf}(\text{acac})_4$) verwendet. Dieses wurde zu 10 wt% in Chloroform gelöst und mit einem $80 \mu\text{m}$ hohen Rakelspalt auf eine $25 \mu\text{m}$ dicke PI-Folie vom Typ Kapton HN [DuPont 2011] aufgerakelt. Die Schichtdicke der aufgerakelten Präkursormischung betrug $2,0 \pm 1,0 \mu\text{m}$. In Abbildung 5.14 links ist ein Ausschnitt eines Fotos des Materialbands nach dem Druck abgebildet.

Als Substrat wurden $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ große Gläser des Typs 1737F [PGO 2015] von Corning mit $700 \mu\text{m}$ Dicke verwendet. Darauf wurde eine 40 nm dicke Elektrode aus Platin gesputtert. Die Parameter der Reinigung und des Sputterns sind in Kapitel 4.2.5 aufgeführt.

Der Thermosublimationsdruck erfolgte mit einer Heizzeit der Druckpunkte von 20 ms. Die übrigen Druckparameter sind in Kapitel 4.2.7 angegeben. Die Nachbehandlung der im Thermosublimationsdruck aufgetragenen Schicht erfolgt an Umgebungsatmosphäre für 4 min auf einer 425°C heißen Heizplatte. Der Prozess des Thermosublimationsdrucks und der Nachbehandlung werden fünfmal durchgeführt, um eine dicke und geschlossene Schicht aus HfO_2 zu erhalten. Anschließend wurde eine zweite, 40 nm dicke Elektrode aus Platin um 90° gedreht über der ersten per Sputtern aufgebracht. Dadurch wurde ein Kondensator aus zwei Platinelektroden und einem dazwischen liegenden Dielektrikum aus HfO_2 mit einer Fläche von $230\text{ }\mu\text{m} \times 230\text{ }\mu\text{m}$ erzeugt. Eine Mikroskopaufnahme eines solchen Kondensators ist in Abbildung 5.14 rechts zu sehen. Insgesamt wurden 16 Kondensatoren pro Substrat hergestellt.

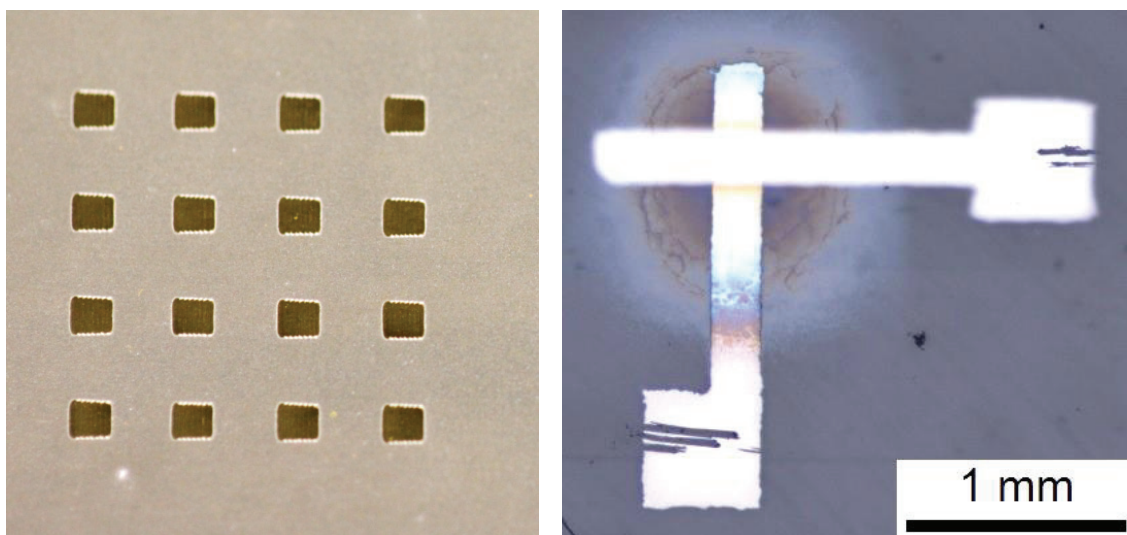


Abbildung 5.14: Links: Ausschnitt aus einer Fotografie des Materialbandes nach dem Thermosublimationsdruck. Zu erkennen ist die Schicht aus $\text{Hf}(\text{acac})_4$ und die ca. $1,25\text{ mm} \times 1,25\text{ mm}$ großen Flächen, von denen der Präkursor beim Drucken sublimiert ist. Rechts: Eine per Mikroskop angefertigte Aufnahme eines Ausschnitts des Substrats. Sie zeigt die beiden gekreuzten Elektroden und das gedruckte HfO_2 in dem Bereich, in dem sich die Elektroden überschneiden.

Die Dicke der so gedruckten Schichten wurde per Weißlichtinterferometrie für jeden Kondensator gemessen und im Mittel mit 90 nm bestimmt, wobei die Streuung mit + 60 nm und – 25 nm sehr groß war. Bereits in der Mikroskopaufnahme in Abbildung 5.14 rechts ist zu erkennen, dass die Schicht über die bedruckte Fläche nicht homogen ist. In der Weißlichtinterferometrie (siehe Abbildung 5.15) wird dies noch deutlicher.

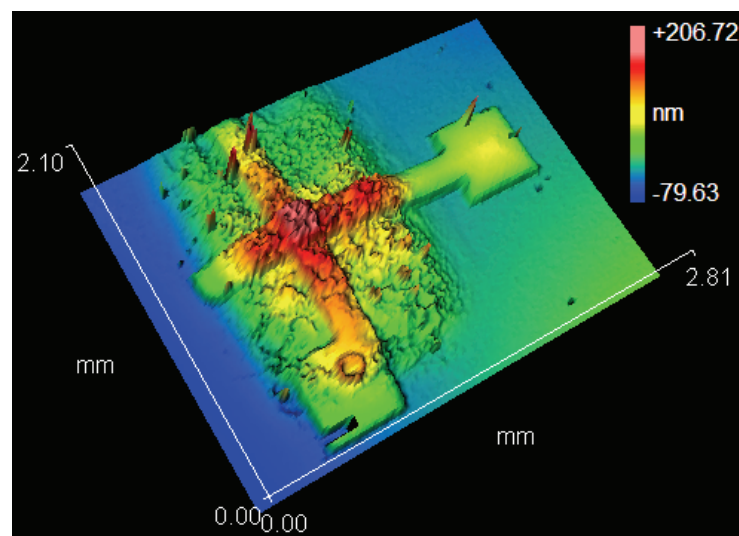


Abbildung 5.15: Per Weißlichtinterferometrie angefertigte Aufnahme von Kondensatoren aus fünf gedruckten und jeweils bei 425°C ausgeheizten HfO_2 -Schichten zwischen gesputterten Platinelektroden.

Vor der elektrischen Charakterisierung wurden die Kondensatoren für 10 min bei 130°C auf einer Heizplatte in Argon ausgeheizt, um Feuchtigkeit aus dem Dielektrikum zu entfernen. Es ist bekannt, dass Metalloxide für Dielektrika, wie ZrO_2 und HfO_2 , Wasser adsorbieren [Raghu 2003]. Dieses erhöht den Leckstrom durch das Dielektrikum [Frank 2003]. Die in der Umgebungsluft vorhandene Feuchtigkeit reicht für diesen Effekt schon aus und eine Temperaturerhöhung kann das Wasser wieder aus der Schicht entfernen [Park 2013a]. Abbildung 5.16 zeigt das Ergebnis einer Impedanzspektroskopie vor und nach dem Ausheizen in Argon. Der Betrag der Impedanz und die Phasenverschiebung nähern sich durch das Ausheizen deutlich dem idealen Kondensator an.

Die Kondensatoren wurden nach dem Ausheizen in Argon per Impedanzspektroskopie und Durchschlagsmessung (siehe Kapitel 3.5) charakterisiert. 62,5 % der gemessenen Kondensatoren zeigten kein vom Leckstrom dominiertes Verhalten und daher bei 10 Hz eine Phasenverschiebung von mindestens -80° . Für diese wurde die Kapazität bei einer Frequenz von 10 kHz mittels Gleichung 3.5 berechnet. Mit dieser und der zuvor bestimmten Dicke von 90 nm wurde eine relative Permittivität ϵ_r des Dielektrikums in Höhe von $19,0 \pm 11,4$ bestimmt. Die starke Abweichung gibt direkt die Streuung der bestimmten Kapazitäten wieder. Wenn für jeden Kondensator die jeweils gemessene Schichtdicke in der Berechnung von ϵ_r heran gezogen wird, verringert sich die Streuung kaum. Die Durchschlagfeldstärke betrug im Durchschnitt $2,4 \pm 1,7$ MV/cm und die Leckstromdichte betrug $1,9 \pm 1,2$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei einer Feldstärke von 1 MV/cm. Die Kondensatoren mit einer Durchschlagfeldstärke von unter 1 MV/cm wurde bei der Leckstromdichte nicht mit berücksichtigt. Die hier angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus den jeweils 16 Kondensatoren auf zwei

Substraten und die Abweichung gibt die maximale Abweichung eines Kondensators vom Mittelwert an.

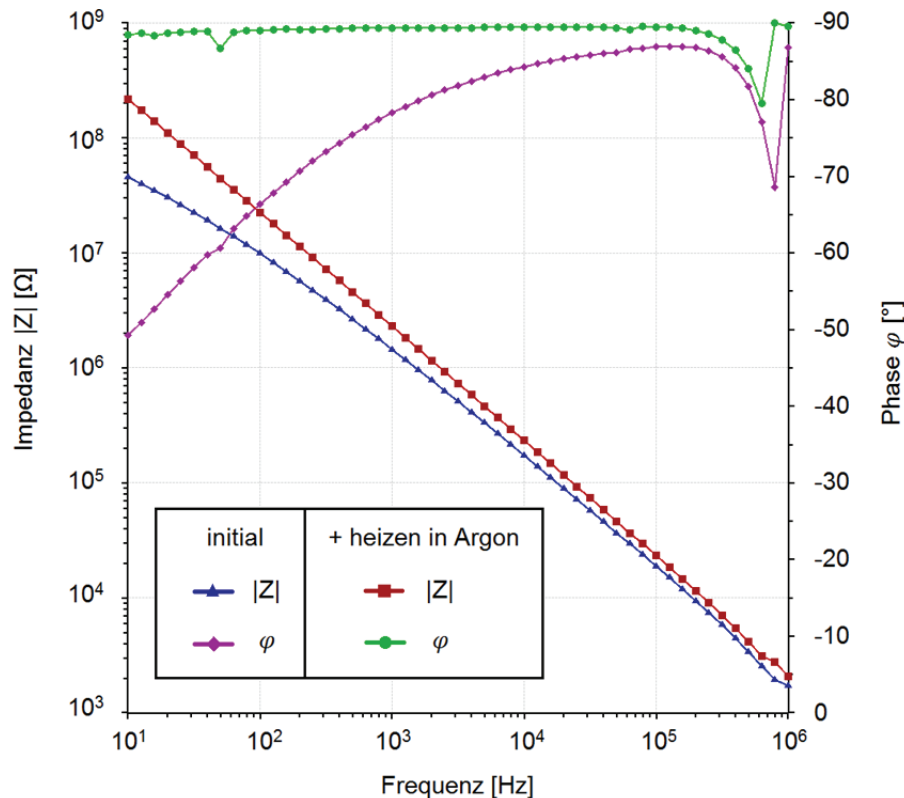


Abbildung 5.16: Beispielhafte Impedanzmessungen des gleichen Kondensators vor (initial) und nach dem Ausheizen in Argon.

Eine zusätzliche Probe wurde wie oben beschrieben hergestellt, dabei wurde allerdings ein dotierter Siliziumwafer mit einer Schicht SiO_2 als Substrat verwendet. Dieses wurde so gebrochen, dass die Bruchkante durch einen Kondensator verläuft und per REM Aufnahmen dieser Kante angefertigt. Der Siliziumwafer wurde verwendet, da er sich durch seine kristalline Struktur reproduzierbar brechen lässt und durch seine Dotierung leitfähig ist. Dies verhindert ein elektrisches Aufladen während der Messung und ermöglicht schärfere Aufnahmen. In Abbildung 5.17 ist eine solche Aufnahme dargestellt. Dabei sind oben und unten die Platinelektroden als helle Schichten zu sehen. Die Schicht aus HfO_2 erscheint als feinkörnige Schicht in der Bruchkante. Es ist nicht zu erkennen, dass diese Schicht aus fünf Einzelschichten aufgebaut wurde.

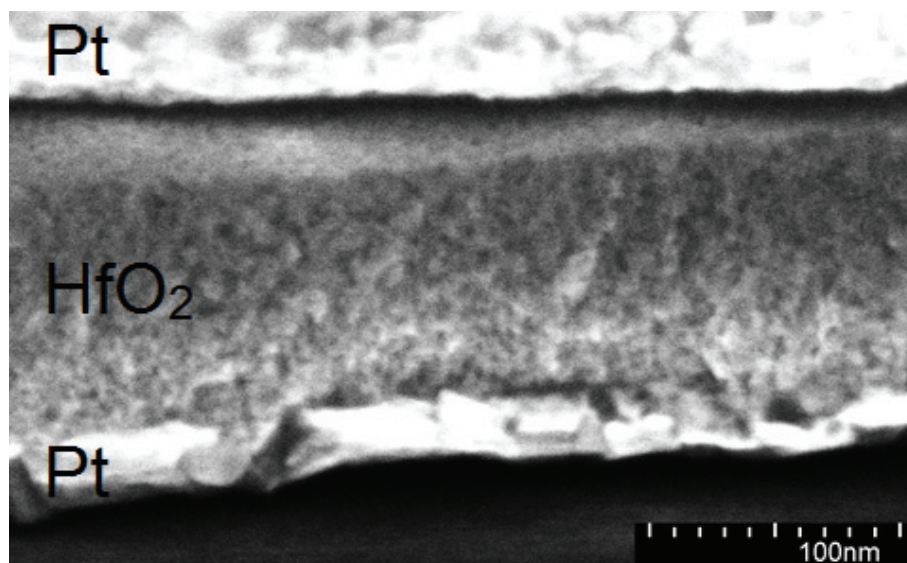


Abbildung 5.17: Per REM angefertigte Aufnahme des Dielektrikums aus HfO_2 zwischen zwei gesputterten Elektroden aus Platin. Dabei wurden fünf Schichten per Thermosublimationsdruck gedruckt und jede Schicht bei 425°C ausgeheizt.

5.3.2 Yttrium-Hafnium-Oxid

Um die in Kapitel 2.2.1.3 beschriebenen mehrkomponentigen Dielektrika zu realisieren wurden Hafniumoxid mit Yttrium dotiert. Da Aluminium-Acetylacetonat nach dem Aufbringen auf ein Substrat beim anschließenden Umwandeln zum Oxid auf der Heizplatte wieder resublimiert (siehe Kapitel 5.1.2) wurden keine Versuche damit unternommen.

Yttrium-Acetylacetonat ($\text{Y}(\text{acac})_3$) wurde zur Dotierung von $\text{Hf}(\text{acac})_4$ verwendet. Dazu wurden $\text{Y}(\text{acac})_3$ und $\text{Hf}(\text{acac})_4$ jeweils in Chloroform gelöst und gemischt, sodass eine Lösung aus insgesamt 8,5 wt% Präkursor mit einem Verhältnis von Hafnium zu Yttrium von 95:5 entstand. Diese wurde wie zuvor bei $\text{Hf}(\text{acac})_4$ in Kapitel 5.3.1 beschriebenen verwendet um ein Materialband herzustellen und per Thermosublimationsdruck Kondensatoren aufzubauen. Allerdings wurden sechs statt fünf Schichten übereinander gedruckt, um den geringeren Feststoffanteil auszugleichen und eine ähnliche Schichtdicke zu erreichen.

Die Dicke der so gedruckten Schichten wurde per Weißlichtinterferometrie gemessen und im Mittel mit 95 nm bestimmt, wobei die Streuung mit +35 nm und –15 nm fast genauso groß ist wie bei reinem HfO_2 .

Das Verhältnis von Hafnium zu Yttrium wurde per XPS bestimmt. Es betrug nach dem Drucken 91:9 und nach dem Ausheizen der gedruckten Schichten 96:4. Damit weicht das Verhältnis nur geringfügig von der Einwaage ab. In der TGA (siehe Anhang A.1) zeigen beide

Präkursoren ein ähnliches Verhalten und $Y(acac)_3$ weist dort eine etwas geringere Restmasse auf. Damit lässt sich der verringerte Anteil von Y in der Schicht erklären.

Auf einem Substrat zeigten 87,5 % kein vom Leckstrom dominiertes Verhalten. Die elektrische Charakterisierung nach dem Ausheizen für 10 min bei 130°C auf einer Heizplatte in Argon ergab eine relative Permittivität ϵ_r von $22,4 \pm 11,0$. Diese ist damit ca. um drei höher als bei reinem HfO_2 , bei ähnlicher Streuung. Die Durchschlagfeldstärke betrug im Durchschnitt $1,4 \pm 0,6$ MV/cm und die Leckstromdichte betrug $11,1 \pm 21,8$ $\mu A/cm^2$ bei einer Feldstärke von 1 MV/cm. Diese sind damit deutlich schlechter zu bewerten als bei reinem HfO_2 .

5.3.3 Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur und Fazit

Generell gibt es weniger Literatur zu aus Lösung prozessierten Dielektrika als zu Halbleitern oder Leitern aus Metalloxiden. Speziell zu HfO_2 gibt es noch weniger Literatur als zu ZrO_2 . Als Vergleich werden daher vor allem in vakuumbasierten Verfahren hergestellte Kondensatoren aus HfO_2 herangezogen.

In vielen Arbeiten wird das Dielektrikum auf einen Siliziumwafer aufgebracht. Dabei muss beachtet werden, dass Silizium an Umgebungsluft immer eine dünne Schicht Siliziumdioxid ausbildet. In einigen Arbeiten wird diese Schicht entfernt, aber dabei bleibt noch SiO_2 zurück [Tao 2009] und durch eine Nachbehandlung bei hohen Temperaturen kann die Schicht wieder wachsen [Ma 2007]. Diese SiO_2 -Schicht beeinflusst neben der gemessenen Kapazität vor allem den Leckstrom und die Durchschlagfeldstärke, dies wird aber nur in wenigen Arbeiten bei der Angabe der Ergebnisse berücksichtigt.

Zusätzlich ist die Vergleichbarkeit von Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden, eingeschränkt, da diese unter einer bestimmten Temperatur eine amorphe und darüber eine kristalline Struktur aufweisen. Die beiden unterschiedlichen Strukturen haben einen deutlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Dielektrikums [Park 2013b]. So ist die relative Permittivität für amorphe Schichten im Allgemeinen geringer, aber auch der Leckstrom ist geringer. Die kritische Temperatur liegt für HfO_2 im Bereich zwischen 500 und 600°C [Phani 2007].

In der einzigen bekannten Arbeit zu flüssigprozessiertem HfO_2 wurden per Spin-Coating und einer Nachbehandlung unter UV-Licht in N_2O -Gas bei 400°C Kondensatoren mit einer Leckstromdichte von 6 $\mu A/cm^2$ bei 1 MV/cm und einer Durchschlagfeldstärke über 5 MV/cm auf Siliziumwafern hergestellt [Yu 2003]. Die relative Permittivität wurde nicht angegeben.

Als Vergleich sei eine Arbeit mit gesputtertem HfO_2 auf Siliziumwafern herangezogen [Lee 1999]. Diese wurden bei 500 bis 700°C, zum Teil in Stickstoff, ausgeheizt. Dabei wurde eine relative Permittivität von 28 erreicht, die Leckstromdichte war kleiner als $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei 1 MV/cm (aus Abbildung abgelesen und angegebene Spannung in Feldstärke umgerechnet) und die Durchschlagfeldstärke lag über 5 MV/cm. In [Tao 2009] wurden per ALD HfO_2 sowie unterschiedlich dicke Y_2O_3 - und HfO_2 -Schichten im Wechsel auf Siliziumwafer aufgebracht. Die Schichten wurden bei 400°C in einer reduzierenden Atmosphäre ausgeheizt, um die elektrische Leistungsfähigkeit zu verbessern. Die relative Permittivität betrug für HfO_2 9 und für die Schichten mit 5 at% Y_2O_3 im HfO_2 12. Die Leckstromdichte wurde mit unter $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bzw. $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bei 0,4 MV/cm angegeben. Eine Durchschlagfeldstärke wurde nicht angegeben.

Die im Rahmen dieser Arbeit per Thermosublimationsdruck hergestellten Kondensatoren aus HfO_2 zeigen eine hohe relative Permittivität von 19,0 und erfüllen damit die Anforderung, die zu Beginn des Kapitels gestellt wurde. In der Literatur werden sehr unterschiedliche Werte für ϵ_r erreicht, die sowohl höher, als auch niedriger liegen. Die geforderte Leckstromdichte und Durchschlagfeldstärke wird nicht erreicht. Die Beispiele in der Literatur erfüllen zwar die Anforderungen an die Durchschlagfeldstärke, erreichen jedoch ebenfalls nicht die geforderte Leckstromdichte. Die Leckstromdichte liegt in der Literatur in der gleichen Größenordnung wie bei den hier hergestellten Kondensatoren oder ist im Falle von [Lee 1999] eine Größenordnung besser. Das im Rahmen dieser Arbeit realisierte Y-dotierte HfO_2 zeigte zwar eine hohe relative Permittivität von 22,4, die Leckstromdichte und Durchschlagfeldstärke waren aber, auch im Vergleich zur Literatur, schlecht.

Insgesamt ist die Schwankung der bestimmten Kennwerte sehr groß. Daher muss für eine Anwendung der Kondensatoren in Displays noch eine Prozessoptimierung betrieben werden. Vor allem die schwankende Schichtdicke, aber auch die vermutete kristalline Struktur des HfO_2 beeinflussen die Kapazität stark. Die Verwendung einer Kombination von mehreren Metalloxiden sollte amorphe Schichten ermöglichen. Da die Zugabe von 5 at% Yttrium noch nicht genügte, müssen größere Mengen zugegeben werden. Auch die Temperatur der Nachbehandlung beeinflusst die Struktur der Schicht, wobei die Temperatur aber hoch genug gewählt werden muss, um den Präkursor zu zersetzen.

5.4 Vollständig per Thermosublimationsdruck hergestelltes Bauteil

Bisher wurden nur einzelne elektrisch funktionale Schichten per Thermosublimationsdruck hergestellt und charakterisiert. Als erster Versuch, ein vollständiges Bauteil aus mehreren Schichten per Thermosublimationsdruck herzustellen, wurde ein Kondensator ausgewählt. Dazu wurde auf Substrate aus Glas eine ITO-Elektrode, dann als Dielektrikum HfO_2 und darüber wieder eine, um 90° gedrehte, ITO-Elektrode gedruckt. Es wurden jeweils fünf Schichten gedruckt und jede Schicht einzeln ausgeheizt. Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Kapitel 5.1.1.2 für ITO-Linien bzw. wie in Kapitel 5.3.1 für HfO_2 beschrieben. Vor dem Messen wurden die Bauteile für 10 min bei 130°C in Argon ausgeheizt, um den Widerstand des ITOs und die Leckströme durch das Dielektrikum zu verringern. Die so hergestellten Bauteile sind transparent. Zur einfacheren Kontaktierung wurden daher vor dem Drucken Kontakte aus Gold auf das Substrat aufgesputtert. Außerdem wurden zusätzlich Kondensatoren hergestellt, bei denen eine ITO-Elektrode durch eine gesputterte Platin-Elektrode ersetzt wurde. In Abbildung 5.18 sind Aufnahmen eines so hergestellten Kondensators per Mikroskop und Weißlichtinterferometrie dargestellt.

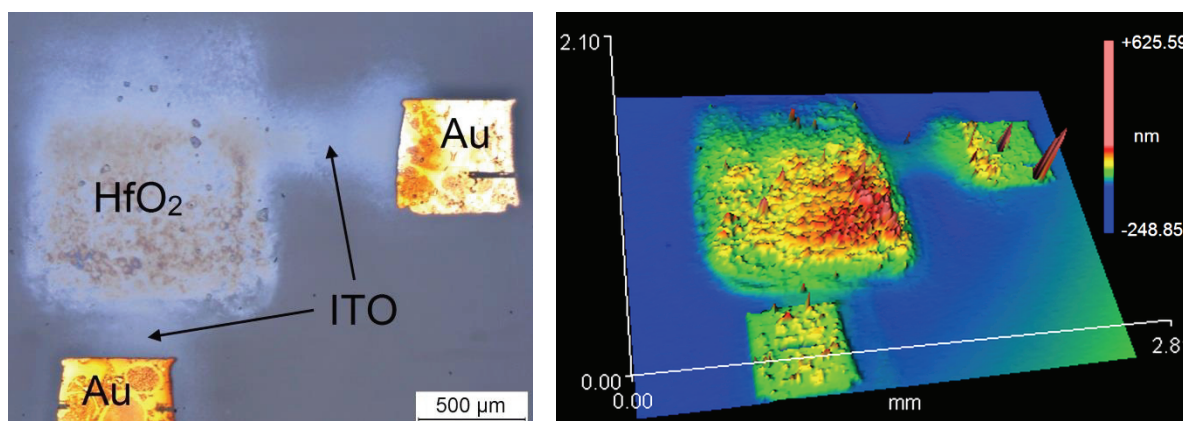


Abbildung 5.18: Aufnahme per Mikroskop (links) und per Weißlichtinterferometrie (rechts) eines gedruckten Kondensators. Von den Kontakten aus Gold führen die beiden ITO-Elektroden zur Mitte. Zwischen den Elektroden ist das Dielektrikum aus HfO_2 .

Per Weißlichtinterferometer wurde gemessen, dass die ITO-Elektroden ca. $700\ \mu\text{m}$ breit sind. Die Dicke des ITO beträgt ca. $25\ \text{nm}$, die des Dielektrikums ca. $110\ \text{nm}$.

An den Kondensatoren wurden Impedanzmessungen durchgeführt. Dabei fällt auf, dass der Leckstrom durch das Dielektrikum die Messung dominiert. Erst bei Kondensatoren, bei denen eine Elektrode aus Platin gesputtert und nur eine Elektrode aus ITO gedruckt wurde, konnte ein Kondensatorverhalten ohne dominierenden Leckstrom gemessen werden. Die Ausbeute war mit $12,5\ \%$ allerdings sehr gering. Ursache hierfür sind die breiten ITO-Elektroden und

die ungleichmäßig dicke HfO_2 -Schicht. Die Impedanzmessung eines solchen Kondensators aus einer Platin-, einer ITO-Elektrode und HfO_2 dazwischen ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Dabei fällt im Bereich von hohen Frequenzen ein deutlicher Einfluss eines Widerstands auf. Dieser wird durch die ITO-Elektrode verursacht.

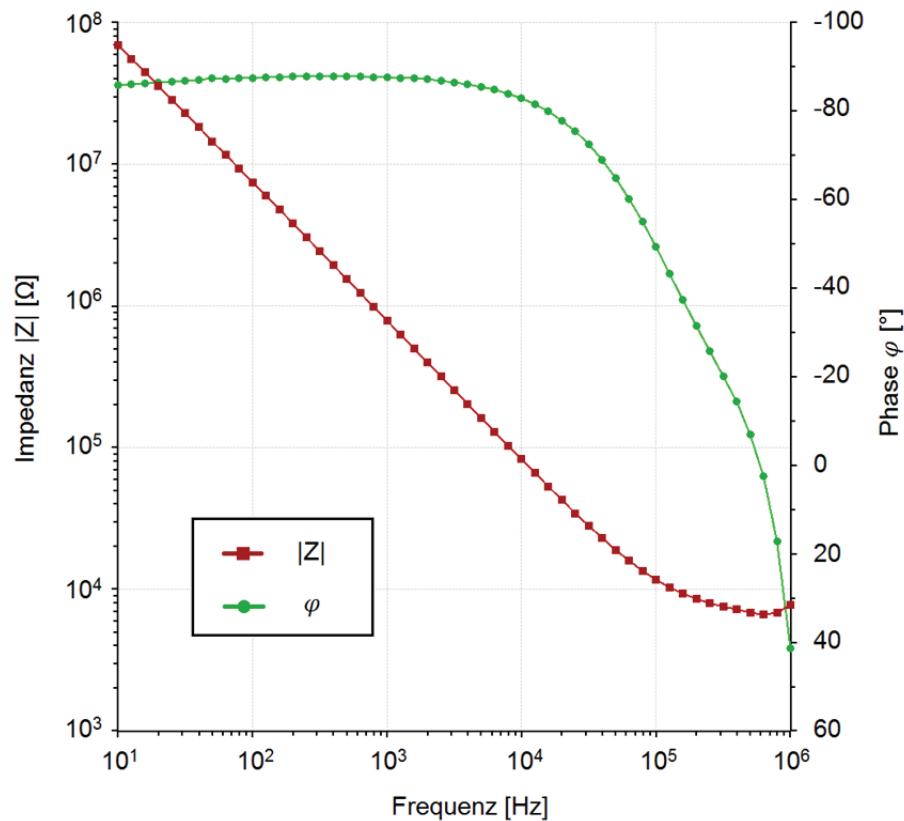


Abbildung 5.19: Impedanzmessungen eines Kondensators mit einer gesputterten Platin- und einer gedruckten ITO-Elektrode sowie gedrucktem HfO_2 als Dielektrikum.

Im Ansatz konnte damit gezeigt werden, dass ein Kondensator im Thermosublimationsdruck herstellbar ist. Die breiten ITO-Elektroden und schwankenden Schichtdicken des HfO_2 führen jedoch zu Kurzschlüssen. Zusätzlich ist der hohe Widerstand des ITOs in der Impedanzmessung deutlich sichtbar.

5.5 Zusammenfassung und Diskussion

Insgesamt konnte erstmals gezeigt werden, dass per Thermosublimationsdruck von metallorganischen Präkursoren Leiter, Halbleiter und Dielektrika herstellbar sind. Die gewünschte Funktion konnte jeweils in mindestens einer Variante gezeigt werden. Mit ersten Ergebnissen aller drei Funktionen wurde bereits eine Patentanmeldung eingereicht [Spiehl 2014]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Untersuchung jeder elektrischen Funktion mehrere Substrate bedruckt, auf denen sich jeweils mehrere Bauteile wie TFTs oder Kondensatoren befanden. Dadurch konnten die Wiederholbarkeit und der Wertebereich der Ergebnisse aufgezeigt werden.

Eine Zusammenfassung der in diesem Kapitel erreichten elektrischen Kennwerte für die verschiedenen elektrischen Funktionen wird in Tabelle 5.4 gegeben. Dabei werden die verschiedenen, verwendeten Präkursoren mit aufgelistet. Für weitere Details zur Herstellung, Nachbehandlung und dem erhaltenen Mischungsverhältnis sei auf die jeweiligen Unterkapitel verwiesen. Die erreichten Kennwerte sind für diese ersten Versuche generell mit Literaturwerten vergleichbar, auch wenn im Falle des Leiters und Dielektrikums im Detail nicht alle in der Literatur geforderten Werte erreicht werden konnten. Zusätzlich ist die Streuung der Ergebnisse mit teilweise über ± 50 % Abweichung vom Mittelwert hoch.

Eine Optimierung der Herstellungsparameter, wie beispielsweise das Verhältnis der Metalle bei der Kombination von mehreren Metalloxiden, die aufgetragenen Schichtdicken und deren Nachbehandlung, sollte eine Verbesserung der Kennwerte ermöglichen. Zur Reduzierung der Streuung ist die Beschichtung der Materialbänder mit dem Präkursor zu optimieren, um gleichmäßigere Schichten zu erhalten. Weiterhin sind Präkursoren mit einer höheren Flüchtigkeit zur Reduzierung der Streuung geeignet, da dann die Heizzeit und damit die Wärmeeinwirkung auf den Träger verringert werden kann. Ebenso können Träger mit einer höheren Stabilität bei hohen Temperaturen eingesetzt werden. Hier ist mit dem verwendeten Polyimid allerdings bereits ein beständiges und relativ teures Material ausgesucht worden. Daher sollte die Prozessoptimierung eher über geeignete Präkursoren erfolgen, um eventuell sogar günstigere Träger verwenden zu können.

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der für die verschiedenen elektrischen Funktionen mit unterschiedlichen Präkursoren erreichten elektrischen Kennwerte.

Funktion	Präkursoren	Elektrische Kennwerte
Leiter	$\text{In}(\text{acac})_3 + \text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$	Spezifischer Widerstand $\rho_{kor} = 1,6 \pm 0,6 \text{ m}\Omega\text{cm}$
Halbleiter	$\text{Zn}(\text{acac})_2$	Mobilität $\mu = 3,7 \pm 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
		Schwellspannung $V_{th} = 10,3 \pm 3,2 \text{ V}$
		On/Off-Verhältnis $I_{on}/I_{off} = 9,8 \pm 4,6 \cdot 10^4$
	$\text{In}(\text{acac})_3 + \text{Zn}(\text{acac})_2$	Mobilität $\mu = 5,3 \pm 1,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
		Schwellspannung $V_{th} = 6,5 \pm 0,8 \text{ V}$
		On/Off-Verhältnis $I_{on}/I_{off} = 3,0 \pm 7,0 \cdot 10^9$
Dielektrikum	$\text{Hf}(\text{acac})_4$	relative Permittivität $\epsilon_r = 19,0 \pm 11,4$
		Durchschlagfeldstärke: $2,4 \pm 1,7 \text{ MV/cm}$
		Leckstromdichte bei 1 MV/cm : $1,9 \pm 1,2 \mu\text{A/cm}^2$
	$\text{Hf}(\text{acac})_4 + \text{Y}(\text{acac})_3$	relative Permittivität $\epsilon_r = 22,4 \pm 11,0$
		Durchschlagfeldstärke: $1,4 \pm 0,6 \text{ MV/cm}$
		Leckstromdichte bei 1 MV/cm : $11,1 \pm 21,8 \mu\text{A/cm}^2$

Es wurde in den Versuchen immer wieder ein Verlust von Material bei der Nachbehandlung der bedruckten Substrate auf der Heizplatte festgestellt. Dieser wird durch ein erneutes Sublimieren der Präkursoren verursacht. Aluminiumoxid konnte mit dem verwendeten Präkursor aufgrund dessen gar nicht hergestellt werden. Bei der Kombination von mehreren Metalloxiden aus unterschiedlich flüchtigen Präkursoren bewirkt dies auch eine Änderung des Mischungsverhältnisses. Wenn die Präkursoren in ähnlichen Temperaturbereichen sublimieren (siehe Kapitel 5.2.2.2), bleibt das Mischungsverhältnis konstant. Aufeinander abgestimmte Flüchtigkeiten der Präkursoren vereinfachen damit das Erreichen eines gewünschten Mischungsverhältnisses. Andernfalls sind zusätzliche Vorversuche zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses im Oxid und eine Anpassung der Einwaage nötig. Durch eine andere Art der Energieeinbringung zur Zersetzung kann der Materialverlust eventuell reduziert werden, wodurch dann weniger Prozessschritte nötig sind, um die gewünschte Schichtdicke zu erzielen. Eventuell verbessert schon ein einfacher Ofen das Ergebnis, da hier die Energie vor allem auf die Oberfläche der Präkursorschicht einwirkt. Die Rate der Temperaturerhöhung bei der Nachbehandlung sollte auch untersucht werden, da dies in der TGA der Präkursoren einen Einfluss auf die resultierende Restmasse hat (siehe Anhang A.1). Energiereiche

Strahlung wie UV-Licht oder Laser angepasster Wellenlänge könnten noch bessere Ergebnisse erzielen, da sie den Präkursor zersetzen, ohne die Sublimation auszulösen. Diese alternativen Nachbehandlungsmöglichkeiten sind unabhängig von dieser Arbeit auch für andere Präkursoren und Herstellungsverfahren Gegenstand vieler Untersuchungen. Deren Ergebnisse sollten, bei entsprechender Kenntnis von beispielsweise der passenden Wellenlänge zur Aufspaltung der Bindungen, übertragbar sein. Ebenso können Methoden aus der Literatur zur Verringerung der notwendigen Temperatur zur Zersetzung, wie eine Veränderung der Umgebungsatmosphäre bei der Nachbehandlung oder eine Beigabe von Hilfsstoffen, auch hier angewandt werden [Arii 2006, Kim 2011, Park 2013b].

Speziell für den Thermosublimationsdruck entwickelte Präkursoren könnten durch eine höhere Flüchtigkeit das Drucken und durch eine Anpassung an eine andere Art der Energieeinbringung die Nachbehandlung vereinfachen. Dadurch können, neben einer Prozessoptimierung, die hier beschriebenen Herausforderungen ebenfalls überwunden werden.

Zusätzlich wurden keine Folgeuntersuchungen wie Stresstests oder der Einfluss von verschiedenen Umgebungsbedingungen durchgeführt. Diese sind nötig, um festzustellen, ob die so hergestellten Metalloxidschichten und Bauteile für eine industrielle Verwendung, beispielsweise in einem Display, zuverlässig genug sind.

Mit den hier gezeigten Metalloxidschichten eröffnet sich die Möglichkeit, nach einer Prozessoptimierung auch TFTs herzustellen. Einzelne Metalloxidschichten mit einer der drei vorgestellten Funktionen können auch für eine Vielzahl weiterer Anwendungen in der Displaytechnologie, Photovoltaik, Beleuchtungselementen oder Sensoren eingesetzt werden.

6. Untersuchung der Vorgänge im Druckprozess

In diesem Kapitel werden die Einflussgrößen und Zusammenhänge im Druckprozess betrachtet. Dazu werden verschiedene Prozessparameter und ihre Auswirkung auf das Druckergebnis untersucht und beschrieben. Die möglichen, variierbaren Prozessparameter sind in Kapitel 4.2.7 aufgelistet; davon werden die meisten im Rahmen dieses Kapitels behandelt. Das Druckergebnis wird dabei in zwei Kategorien aufgeteilt: zum einen wird das erzeugte Druckbild, also die gedruckte Geometrie, und zum anderen die Zersetzung des Präkursors beim Druckvorgang untersucht.

Die Kenntnis der beeinflussenden Prozessparameter auf das Druckbild und die Quantifizierung ihres Einflusses ist nötig, um den Thermosublimationsdruck im Detail zu verstehen und ein gewünschtes Druckergebnis, wie zum Beispiel möglichst schmale Linien, erreichen zu können. In Kapitel 6.1 werden die Zusammenhänge dargelegt.

Wie bereits in Kapitel 2.2.4.3 erläutert, passieren die Sublimation und die Zersetzung der in dieser Arbeit verwendeten β -Diketonate im gleichen Temperaturbereich. Erste Untersuchungen von gedruckten Schichten per XPS legten nahe, dass sich die Zusammensetzung des Präkursors durch die Wärmeeinwirkung im Druckvorgang verändert. Daher wird in Kapitel 6.2 mit verschiedenen Analysemethoden der Präkursor in allen im Thermosublimationsdruck vorkommenden Verarbeitungsschritten untersucht. Zusätzlich wird der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Zersetzung untersucht.

6.1 Einfluss der Prozessparameter auf das Druckbild

Um den Einfluss der Prozessparameter auf das Druckbild zu untersuchen, wurde als Präkursor $\text{Zn}(\text{acac})_2$ gewählt, da dieser im Vergleich zu den anderen eingesetzten Präkursoren in der TGA bei relativ niedrigen Temperaturen sublimiert. Dies zeigte sich in den in Kapitel 5 beschriebenen Versuchen auch darin, dass beim Verdrucken von reinem $\text{Zn}(\text{acac})_2$ die niedrigste Heizzeit der Heizelemente im Druckkopf nötig war. Dadurch besteht die Möglichkeit, die Heizzeit beim Drucken noch weiter zu variieren und so ein breites Spektrum an Druckparametern abzudecken.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden 3 wt% $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in 2-Methoxyethanol gelöst, per Filmziehrahmen auf den Träger aufgerakelt und der Thermosublimationsdruck durchgeführt. Es wurde ein Testlayout mit Linien in verschiedenen Breiten in und quer zur Druckrichtung gedruckt. Soweit nicht anders angegeben, fanden für die verschiedenen

Parameter die Standardwerte aus Kapitel 4.2.7 Anwendung. Als Substrat dienten 15 mm x 15 mm große Silizium-Wafer mit einer Dicke von 675 μm , auf denen eine 90 nm dicke Schicht aus SiO_2 aufgebracht ist, da die gedruckte Präkursorschicht auf dem dunklen Silizium sehr gut zu erkennen ist. Die Reinigung erfolgte wie in Kapitel 4.2.5 beschrieben. Es erfolgte keine Nachbehandlung der gedruckten Schicht, da die Präkursorschicht deutlich dicker und damit einfacher zu vermessen ist. Durch die Nachbehandlung wird diese dünner und das transparente Metalloxid ist mit dem Mikroskop sehr viel schlechter zu erfassen. Die laterale Ausprägung einer gedruckten Struktur ist in beiden Fällen gleich.

Nach dem Drucken erfolgte eine Aufnahme des Materialbands per Mikroskop, um den Bereich auszumessen, von dem der Präkursor beim Drucken sublimierte. Zusätzlich wurden die gedruckten Strukturen auf dem Substrat aufgenommen und vermessen. In interessanten Fällen wurden die Schichtdicken des Präkursors auf dem Materialband per konfokaler Mikroskopie bestimmt. Zu den Verfahren sei auf die Angaben in Kapitel 3.1 verwiesen.

Die gedruckte Geometrie im Thermosublimationsdruck ist zu einem bedeutenden Teil durch den Druckkopf und den Antrieb von Materialband und Substrat vorbestimmt. Im verwendeten Druckkopf KEE-57-12GAN2-MH von Kyocera beträgt der Abstand von Druckpunkt zu Druckpunkt 84,7 μm (300 dpi) und die Größe eines Heizelements wird vom Hersteller mit 65 μm x 150 μm angegeben. Da die genaue Form nicht bekannt ist, wird hier von einem Rechteck ausgegangen. Der Antrieb in Druckrichtung erfolgte in Schritten von 125 μm , wodurch sich bei Linien in Druckrichtung eine Überlappung ergibt. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 6.1 erläutert.

Damit ergibt sich als nominelle Größe eines Punkts 65 μm x 150 μm . Die Breite von Linien mit einem Druckpunkt beträgt in Druckrichtung 65 μm und quer zur Druckrichtung 150 μm . Die Breite b_{iDR} von Linien in Druckrichtung mit m Druckpunkten Breite ergibt sich zu:

$$b_{iDR} = 65 \mu\text{m} + (m - 1) \cdot 84,7 \mu\text{m} \quad \text{Gleichung 6.1}$$

Die Breite b_{qDR} von Linien quer zur Druckrichtung beträgt:

$$b_{qDR} = 150 \mu\text{m} + (m - 1) \cdot 125 \mu\text{m} \quad \text{Gleichung 6.2}$$

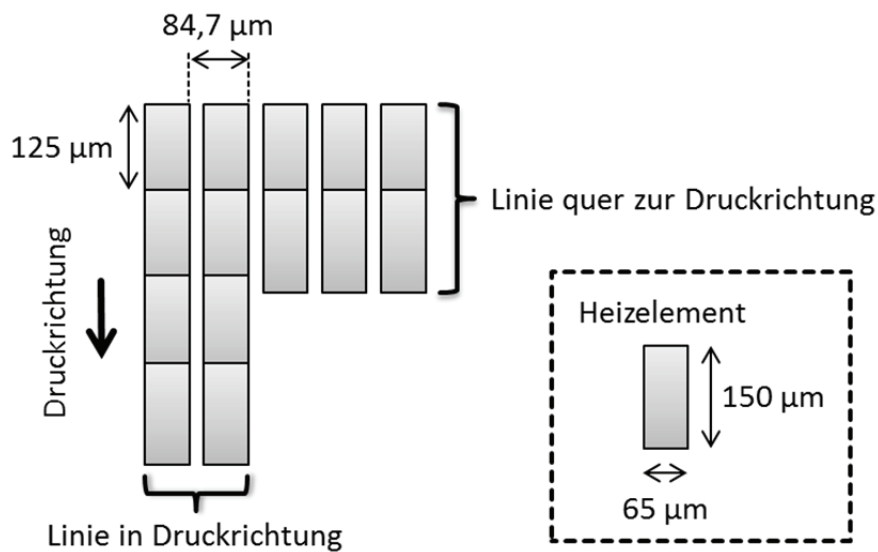


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Breite von Linien in Abhängigkeit von der Größe eines einzelnen Heizelements (im gestrichelten Kasten dargestellt), sowie den Abständen der Heizelemente im Druckkopf von $84,7 \mu\text{m}$ und der Schrittweite des Vorschubs in Druckrichtung ($125 \mu\text{m}$).

Die berechneten nominellen Größen eines Punkts und unterschiedlicher Linienbreiten werden im weiteren Verlauf als Sollwerte angesetzt und mit den tatsächlich gedruckten Punkten und Linien verglichen.

Das Resultat eines Druckversuchs mit dem Testlayout aus Linien mit einem bis drei Druckpunkten Breite in und quer zur Druckrichtung ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Dabei zeigen die Mikroskopaufnahmen links das Materialband, von dem der Präkursor sublimiert ist, und rechts das Substrat mit den entsprechenden, aufgedruckten Linien. Es ist zu erkennen, dass die Strukturen auf dem Materialband sehr scharf gezeichnet sind, aber auf dem Substrat durch die Ausbreitung des Präkursordampfs im Luftspalt unscharfe Kanten entstehen. Die Breiten der Linien auf dem Substrat verhalten sich proportional zu denen auf dem Materialband. Daher werden bei den im Folgenden vorgestellten Versuchsergebnissen vorrangig die Messergebnisse vom Materialband dargestellt. Sollte der variierte Prozessparameter bei gleicher Linienbreite auf dem Materialband zu unterschiedlichen Linienbreiten auf dem Substrat führen, werden dementsprechend die Ergebnisse auf dem Substrat gezeigt.

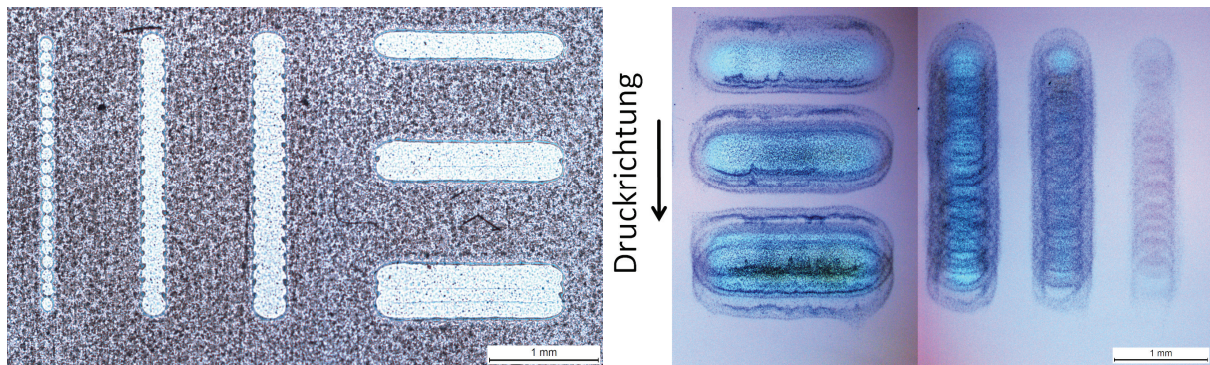


Abbildung 6.2: Ausschnitte des Materialbands (links) und des Substrats (rechts) nach dem Drucken des Testlayouts, aufgenommen mit einem Mikroskop.

Die Genauigkeit der Messungen hängt davon ab, ob die Strukturen auf dem Materialband oder dem Substrat gemessen werden. Bei der Bestimmung der Abmessungen auf dem Materialband beträgt die maximale Abweichung vom bestimmten Mittelwert über mehrere Proben und Messungen $\pm 40 \mu\text{m}$. Der Mittelwert wurde dabei aus mehreren gleich hergestellten Proben gebildet und dabei auch die welligen Ränder der gedruckten Linien, wie sie in Abbildung 6.2 links zu sehen sind, mit berücksichtigt. Die gedruckten Strukturen auf dem Substrat sind deutlich ungenauer definiert. Die maximale Abweichung vom bestimmten Mittelwert betrug hier $\pm 70 \mu\text{m}$.

Eine Untersuchung der Dicke der hergestellten Schichten erfolgte nicht, da die nach dem Drucken sehr raue Präkursorschicht auf dem Substrat nicht zuverlässig bestimmt werden konnte. So wurden mit der konfokalen und der Weißlichtinterferometrie deutlich unterschiedliche Schichtdicken auf einer Probe gemessen. Zusätzlich war bei gleicher Probenherstellung die mit einem Messverfahren bestimmte Schichtdicke auch nicht von Probe zu Probe vergleichbar. Die auf der Heizplatte nachbehandelten Schichten aus Metalloxid sind dagegen glatt und daher war deren Vermessung in Kapitel 5 reproduzierbar möglich.

Im Folgenden wird die Geometrie eines einzelnen gedruckten Punktes und anschließend ausführlich die Geometrie von gedruckten Linien in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter untersucht.

6.1.1 Einfluss der Heizzeit auf die Abmessung von Punkten

Zuerst wurde die Geometrie eines einzelnen gedruckten Punktes untersucht. Dazu zeigt Abbildung 6.3 eine Reihe von Mikroskopaufnahmen des Materialbands nach dem Druck. Dabei variiert die Heizzeit der Heizelemente im Druckkopf. Ab einer Heizzeit von 6 ms ist

ein Bereich zu erkennen, von dem der Präkursor sublimiert ist. Ab 7 ms ist ein deutlicher Punkt zu erkennen, der dann mit der zunehmenden Heizzeit größer wird.

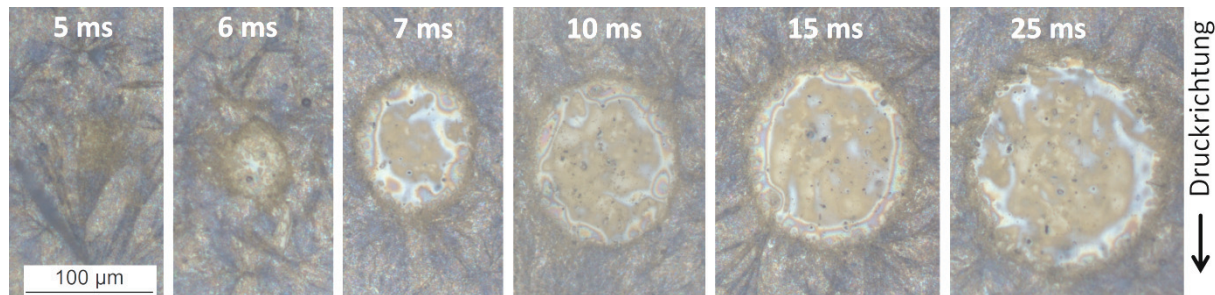


Abbildung 6.3: Mikroskopaufnahmen einzelner Druckpunkte auf dem Materialband bei unterschiedlichen Heizzeiten der Heizelemente im Druckkopf.

Die Abmessungen der Punkte in Abhängigkeit von der Heizzeit der Heizelemente im Druckkopf sind in Abbildung 6.4 aufgeführt und werden dabei unterschieden in quer zur Druckrichtung (links) und in Druckrichtung (rechts). Es zeigt sich, dass die Abmessung bei keiner Heizzeit mit der Abmessung des Heizelements (als gestrichelte Linie horizontal in den Diagrammen eingezeichnet) übereinstimmt. Der Sollwert von $65\text{ }\mu\text{m}$ quer zur Druckrichtung ist zwischen 6 und 7 ms Heizzeit erreicht, der Sollwert von $150\text{ }\mu\text{m}$ in Druckrichtung erst bei 25 ms. Dies ist dadurch zu begründen, dass die Wärmeausbreitung im Druckkopf quer zur Druckrichtung (also im Winkel von 90° zur in Abbildung 6.3 angegebenen Druckrichtung) Einfluss auf das Materialband hat, da es auf der gesamten Breite in Kontakt mit dem Druckkopf ist. In Druckrichtung besteht dieser Kontakt nicht, da der Druckkopf an der Stirnseite abgerundet ist. Das Materialband umschlingt den Druckkopf nicht vollständig (siehe Abbildung 4.9) und daher besteht der Kontakt nicht über die gesamte Fläche der Wärmeausbreitung. Zusätzlich bewirken die in dieser Richtung angeordneten Elektroden zum Heizelement einen großen Wärmeverlust durch ihre hohe Wärmeleitfähigkeit. Dieser Einfluss der Elektroden ist bekannt [Uyhan 2008].

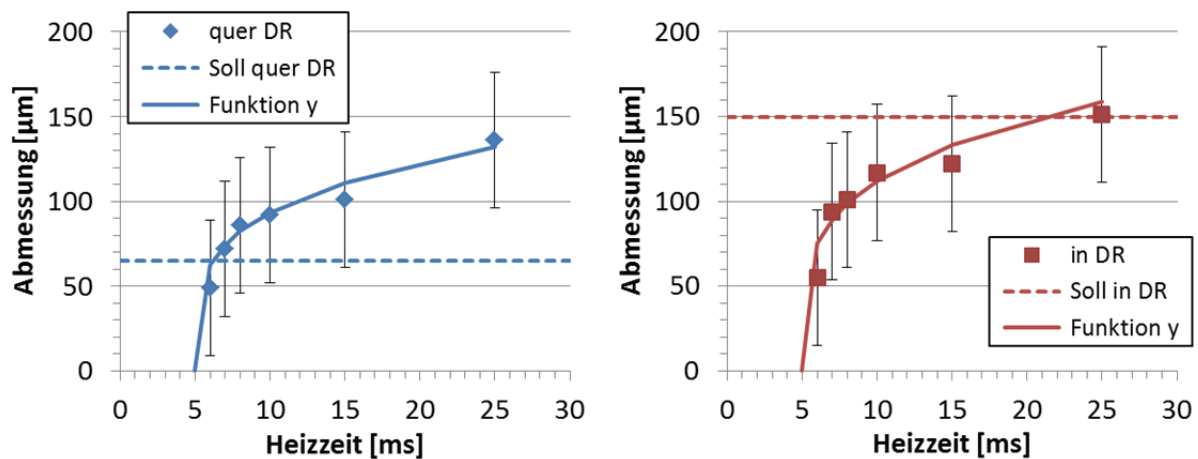


Abbildung 6.4: Abmessung der gedruckten Punkte auf dem Materialband in Abhängigkeit von der Heizzeit der Heizelemente im Druckkopf mit den jeweiligen Sollwerten und den angenommenen Wurzelfunktionen. Unterschieden wird dabei das Maß quer zur Druckrichtung (quer DR) (links) und in Druckrichtung (in DR) (rechts).

Es zeigt sich, dass kein linearer Zusammenhang zwischen der Abmessung der Punkte und der Heizzeit besteht. Es scheint vielmehr eine Wurzelfunktion zur Beschreibung geeignet. Die laterale Ausbreitung der Wärme verhält sich dementsprechend und so ergibt sich die hier erkannte anfangs starke und mit steigender Heizzeit sättigende Punktgröße. Unter der Annahme, dass bei 5 ms Heizzeit kein Punkt gedruckt wird (siehe Abbildung 6.3) und damit die Abmessung 0 beträgt wurde eine Wurzelfunktion zur Beschreibung der Abmessung y eines gedruckten Punktes in Abhängigkeit von der Heizzeit t_h angenommen:

$$y = c \cdot \sqrt[4]{\frac{t_h - 5 \text{ ms}}{1 \text{ ms}}} \quad \text{Gleichung 6.3}$$

Dabei ist c ein Faktor, der quer zur Druckrichtung $62,5 \mu\text{m}$ und in Druckrichtung $75 \mu\text{m}$ beträgt. Quer zur Druckrichtung entspricht er damit fast der Breite eines Heizelements mit $65 \mu\text{m}$; in Druckrichtung ist der Faktor deutlich unter der Länge eines Heizelements mit $150 \mu\text{m}$, was durch die oben genannte nicht vollständige Umschlingung und den großen Wärmeverlust verursacht wird. Das Ergebnis aus Gleichung 6.3 wird in Abbildung 6.4 als Funktion y aufgetragen. Zur Beschreibung der Temperaturerhöhung im Druckkopf in Abhängigkeit von der Heizzeit wird in der Literatur auch ein Wurzelfunktion verwendet [Uyhan 2008]. Die hier ermittelte Funktion ist jedoch sehr stark von den weiteren Prozessparametern abhängig. Sie muss für geänderte Prozessparameter neu aufgestellt werden oder in weiteren Versuchen um diese erweitert werden.

6.1.2 Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Linienbreite

Da Linien eine hohe Bedeutung für die gedruckte Elektronik haben, wurde der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf das Druckbild anhand der Messung von gedruckten Linien untersucht. In den folgenden Kapiteln werden der Einfluss der Heizzeit und Druckrichtung, der Eigenschaften des Trägers, der Präkursor-schichtdicke und Versorgungsspannung, des Abstands zwischen Druckkopf und Substrat sowie der Einfluss anderer Präkursoren untersucht.

6.1.2.1 Einfluss der Heizzeit und Druckrichtung

Beim Vergleich von Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2 zeigt sich, dass die Abstände der Heizelemente im Druckkopf beim Drucken einer Linie quer zur Druckrichtung im Druckergebnis nicht weiter auffallen. Dies wird durch das Übersprechen der Heizelemente verursacht, wenn mehrere benachbarte Heizelemente gleichzeitig genutzt werden und sich die Wärme im Druckkopf ausbreitet [Webb 1991]. Die Linien in Druckrichtung zeigen auf dem Materialband eine unscharfe Kante, die dadurch entsteht, dass die Ränder eines gedruckten Punkts rund sind und die Heizelemente vor dem Vorschub zur nächsten zu druckenden Zeile wieder abgekühlt sind. Die Enden der Linien ähneln in ihrer Form auch den zuvor gezeigten gedruckten Punkten.

Die aus Gleichung 6.1 und Gleichung 6.2 gewonnen Linienbreiten in bzw. quer zur Druckrichtung werden als Sollwerte angenommen und in Abbildung 6.5 mit den gemessenen Breiten der Linien auf dem Materialband verglichen. Am Beispiel von Linien mit zwei Druckpunkten Breite wird dabei links der Einfluss der Heizzeit der Heizelemente im Druckkopf gezeigt. Zum Vergleich ist die Sollbreite als horizontale gestrichelte Linie eingezeichnet. Zusätzlich wird rechts die ermittelte Linienbreite bei einer konstanten Heizzeit von 15 ms aber unterschiedlich breiten Linien mit der Sollbreite verglichen. Dazu wurden im Layout Linien von ein bis drei Druckpunkten Breite angelegt.

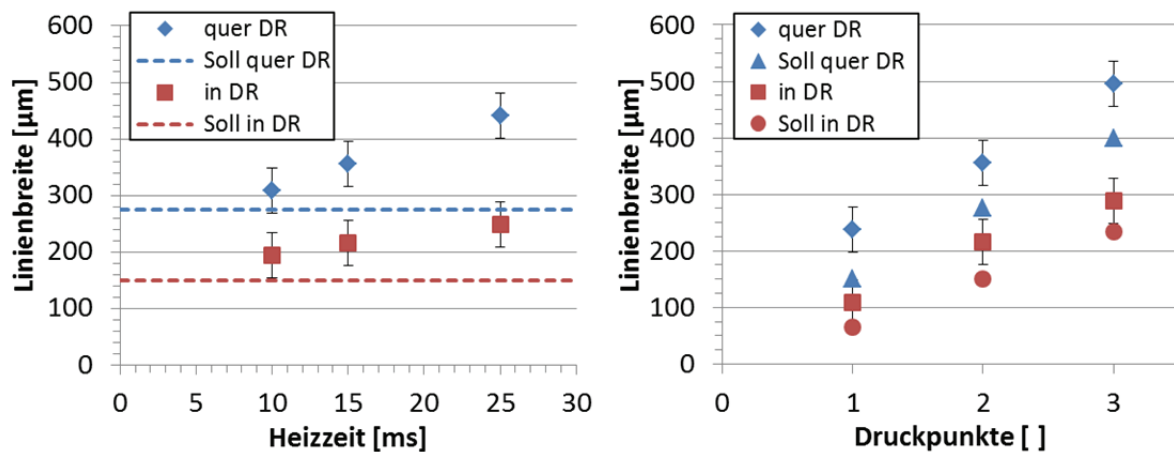


Abbildung 6.5: Die gemessene Breite gedruckter Linien auf dem Materialband. Dabei werden zwei Druckpunkte breite Linie in Abhängigkeit von der Heizzeit (links) und Linien mit ein bis drei Druckpunkten Breite bei einer konstanten Heizzeit von 15 ms (rechts) dargestellt. Unterschieden wird dabei die Lage der Linien quer zur Druckrichtung (quer DR), in Druckrichtung (in DR) und die jeweiligen Sollwerte.

Für den in der Abbildung links deutlich erkennbaren Anstieg der Breite der Linien mit der Heizzeit sind zusammenhängende Effekte verantwortlich. Die Temperatur im Heizelement erhöht sich mit der Heizzeit [Webb 1991] und die Wärmeleitfähigkeit des Trägers erhöht sich mit der Temperatur [Choy 1987]. Allerdings nimmt die Wärmeleitfähigkeit bei einer Temperaturdifferenz von 200 K nur um ungefähr 10 % zu und der Temperaturanstieg sättigt bereits nach wenigen Millisekunden [Choy 1987, Webb 1991]. Damit alleine lässt sich die gemessene Zunahme der Linienbreite nicht erklären. Den Haupteinfluss hat die Ausbreitung der Wärme im Druckkopf und Materialband, welche durch die längere Energiezuführung mit der erhöhten Heizzeit einhergeht. Die Breite von Linien quer zur Druckrichtung steigt dabei etwas stärker an, als die von Linien in Druckrichtung. Dies erklärt sich durch das gleichzeitige Aktivieren aller Heizelemente beim Drucken einer Linie quer zur Druckrichtung, wodurch der Wärmeverlust in benachbarte Heizelemente entfällt und mehr Wärme in das Materialband gelangt. Zusätzlich ist auch der Wärmeverlust im Materialband geringer, wenn eine Reihe von Heizelementen gleichzeitig aktiviert wird, um eine Linie zu drucken. Wenn über mehrere Zeilen nur einzelne Heizelemente Wärme in das Materialband einbringen und dieses bis zum Drucken der nächsten Zeile wieder abkühlen kann, ist der Wärmeverlust größer. Ein Einfluss durch die Orientierung des Trägers sollte nicht vorliegen, da Polyimidfolien der Marke Kapton eine isotrope Wärmeleitfähigkeit in der Ebene der Folie aufweisen [Choy 1987].

Beim Drucken von einem Layout mit Linien von ein bis drei Druckpunkten Breite bei einer festen Heizzeit (hier 15 ms) ergibt sich in Abbildung 6.5 rechts beim Vergleich der Sollbreite und gemessenen Linienbreite auf dem Materialband kein signifikanter Unterschied für die

unterschiedlichen untersuchten Breiten. Die Differenz zwischen Soll und Ist ist bei den Linien quer zur Druckrichtung durch das angesprochene Übersprechen der Heizelemente und die geringere Möglichkeit der Wärmeabfuhr in inaktive Heizelemente mit ca. 90 μm etwas größer als bei den Linien in Druckrichtung mit ca. 50 μm .

6.1.2.2 Einfluss der Eigenschaften des Trägers

Da die im Druckkopf erzeugte Wärme durch den Träger zum Präkursor gelangen muss, werden hier die Eigenschaften des Trägers variiert und ihr Einfluss untersucht. Dazu dienten unterschiedlich dicke Polyimidfolien, sowie in einem weiteren Versuch zwei Polyimidfolien mit unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit bei sonst gleichen Eigenschaften, als Träger. Die gemessenen Linienbreiten auf dem Materialband sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

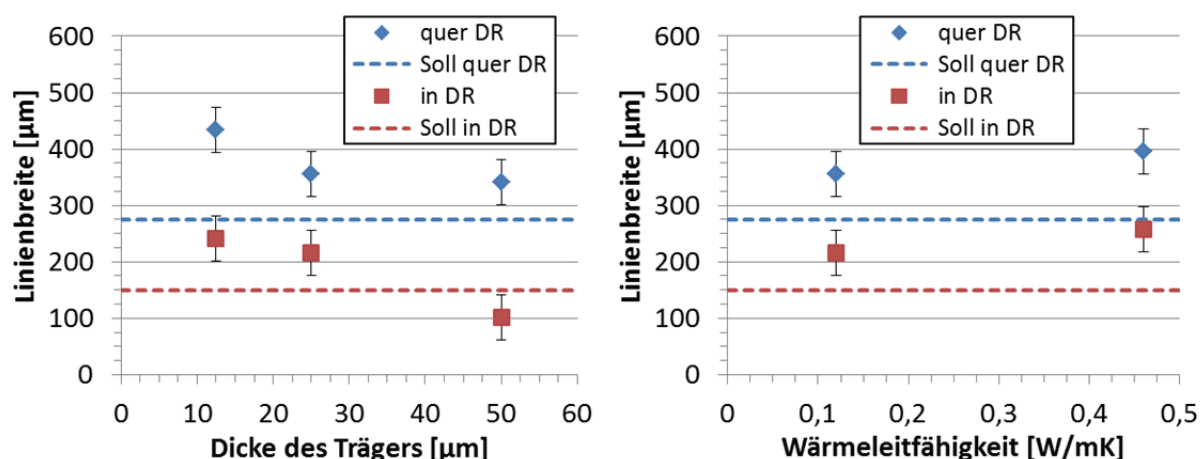


Abbildung 6.6: Die gemessene Breite gedruckter Linien auf dem Materialband. Dabei werden zwei Druckpunkte breite Linie in Abhängigkeit von der Dicke des Trägers (links) und der Wärmeleitfähigkeit des Trägers in Dickenrichtung (rechts) dargestellt. Unterschieden wird dabei die Lage der Linien quer zur Druckrichtung (quer DR), in Druckrichtung (in DR) und die jeweiligen Sollwerte.

Mit zunehmender Dicke der Polyimidfolie, die als Träger dient, werden die Linien, von denen der Präkursor sublimiert, schmaler (siehe Abbildung 6.6 links). Im Falle eines 50 μm dicken Trägers liegt die Linienbreite in Druckrichtung unter der Sollbreite. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich durch den Herstellungsprozess die Eigenschaften von Folien in Dickenrichtung und in der Ebene der Folie unterscheiden können. Die Wärmeleitfähigkeit von Polyimid ist in Dickenrichtung ungefähr um den Faktor 5 bis 10 kleiner als in der Ebene der Folie [Morikawa 2009]. Für das verwendete Kapton existieren keine genauen Daten. Durch diese Anisotropie bildet sich eine Temperaturverteilung in der Ebene der Folie aus, die bei der hier zunehmenden Dicke des Trägers, aber gleicher Heizzeit zu einer verringerten Oberfläche der Folie führt, welche die zur Sublimation nötige Temperatur erreicht. Das

anisotrope Verhalten von Polyimid wurde auch beim Vergleich von analytischen und experimentellen Daten bei einer einfachen eindimensionalen Berechnung der Wärmeverteilung beim Thermotransferdruck mit verschiedenen Trägermaterialien bemerkt [Sanders 1985]. Zusätzlich steigt die Wärmekapazität der Folie linear mit ihrer Dicke an, wodurch weniger Energie zur Sublimation des Präkursors zur Verfügung steht.

Die erhaltenen Linienbreiten bei Verwendung zweier gleich dicker Folien mit unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit in Dickenrichtung sind in Abbildung 6.6 rechts dargestellt. Die standardmäßig eingesetzte Folie Kapton HN hat eine Wärmeleitfähigkeit von $0,12 \text{ W/mK}$, Kapton MT mit $0,46 \text{ W/mK}$ eine fast vierfache Wärmeleitfähigkeit. Wie sich die Wärmeleitfähigkeit in der Ebene der Folie bei den beiden Typen unterscheidet ist nicht bekannt. Es ist ein Anstieg der Linienbreiten zu erkennen, dieser fällt aber gering aus, womit der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit in Dickenrichtung gering ist.

6.1.2.3 Einfluss der Präkursorschichtdicke

Zum Beschichten des Trägers mit der Präkursorlösung können unterschiedliche Spalthöhen am Filmziehrahmen eingesetzt werden. Testweise wurden dazu 40, 80 und 200 μm Spalthöhe beim Rakeln eingesetzt. Nach dem Trocknen sind diese Schichten dann $0,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$, $1,1 \pm 0,3 \mu\text{m}$ bzw. $2,3 \pm 0,4 \mu\text{m}$ dick. In Abbildung 6.7 werden die gemessenen Linienbreiten auf dem Materialband zusammen mit den Sollwerten dargestellt.

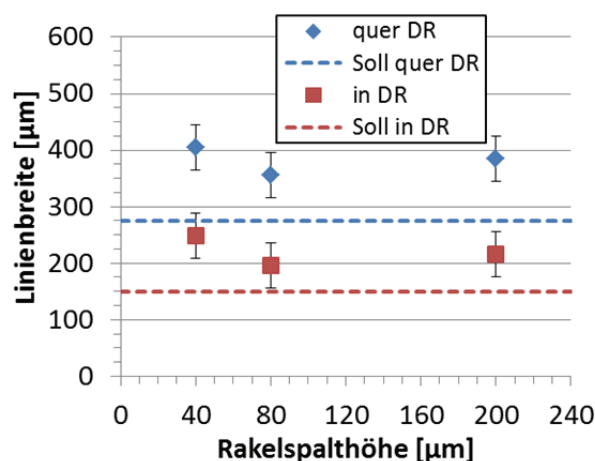


Abbildung 6.7: Die gemessene Breite gedruckter Linien auf dem Materialband. Dabei werden zwei Druckpunkte breite Linien in Abhängigkeit von der Spalthöhe des Rakels beim Beschichten des Trägers dargestellt. Unterschieden wird dabei die Lage der Linien quer zur Druckrichtung (quer DR), in Druckrichtung (in DR) und die jeweiligen Sollwerte.

Es ist in Abbildung 6.7 zu erkennen, dass die Linienbreite bei einer Rakelspalthöhe von $40\text{ }\mu\text{m}$ am höchsten ist und die beiden höheren Spaltmaße fast zur gleichen Linienbreite führen. Der einzige Unterschied in den Proben ist die Menge an Präkursor pro Fläche auf dem Materialband, wodurch sich die zur Sublimation benötigte Energie pro Fläche verändert. Daher ist die Aufnahme von Wärme pro Fläche bei der dünnsten Schicht am geringsten und die Wärme kann sich auf eine etwas größere Fläche des Materialbands ausbreiten. Der beobachtete Unterschied in der Linienbreite ist aber nicht proportional zur benötigten Energie. Ebenso müsste zwischen 80 und $200\text{ }\mu\text{m}$ Rakelspalthöhe ein weiterer Abfall in der Linienbreite zu erkennen sein, der aber nicht vorhanden ist. Beides kann dadurch erklärt werden, dass der Präkursor an der Oberfläche des Materialbands zuerst sublimiert und dann den weiter vom Druckkopf entfernten Präkursor teilweise mitreißt. Dadurch sublimiert dieser nicht und verändert die Energiebilanz nicht.

6.1.2.4 Einfluss der Versorgungsspannung

In einem weiteren Versuch wurde bei einer relativ hohen Heizzeit von 25 ms die Versorgungsspannung des Druckkopfs verringert. Die zur Sublimation minimal nötige Spannung beträgt dann 17 V und wird mit den üblicherweise verwendeten 24 V verglichen. In Abbildung 6.8 werden die gemessenen Linienbreiten auf dem Materialband zusammen mit den Sollwerten dargestellt.

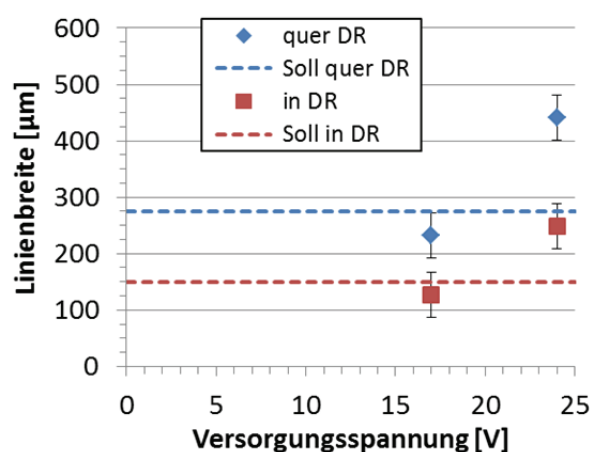


Abbildung 6.8: Die gemessene Breite gedruckter Linien auf dem Materialband. Dabei werden zwei Druckpunkte breite Linien in Abhängigkeit von der Versorgungsspannung des Druckkopfs bei 25 ms Heizzeit dargestellt. Unterschieden wird dabei die Lage der Linien quer zur Druckrichtung (quer DR), in Druckrichtung (in DR) und die jeweiligen Sollwerte.

Durch die Verringerung der Versorgungsspannung verringern sich die Breiten der Linien auf dem Materialband bis unter die Sollwerte. Die vom Druckkopf bereitgestellte Wärmemenge

(siehe Gleichung 4.2) fällt durch die Spannungsverringering um fast 50 %. Wie zuvor in Kapitel 6.1.2.2 bei der Erhöhung der Dicke des Trägers beschrieben, tritt auch hier der Effekt zu Tage, dass die Wärmeleitfähigkeit in der Ebene des Trägers deutlich größer ist als in Dickenrichtung. Damit erreicht nur ein kleinerer Bereich auf der Oberfläche des Trägers die zur Sublimation nötige Temperatur.

6.1.2.5 Einfluss des Abstands zwischen Druckkopf und Substrat

Der Abstand zwischen Druckkopf und Substrat ist der einzige Prozessparameter, bei dem bei konstanter Linienbreite auf dem Materialband eine Variation der Linienbreite auf dem Substrat auftritt. Der Abstand zwischen Druckkopf und Substrat wurde daher zwischen 0,1 und 0,5 mm variiert und die Breite der gedruckten Linien auf dem Substrat gemessen. In Abbildung 6.9 werden diese dargestellt. Zum Vergleich sind bei einem Abstand von 0 mm die Linienbreiten auf dem Materialband eingetragen. Da mehrere Druckpunkte breite Linien quer zur Druckrichtung bei großem Abstand auf dem Substrat undefiniert breit werden, sind hier ausnahmsweise nur einen Druckpunkt breite Linien quer zur Druckrichtung gemessen worden.

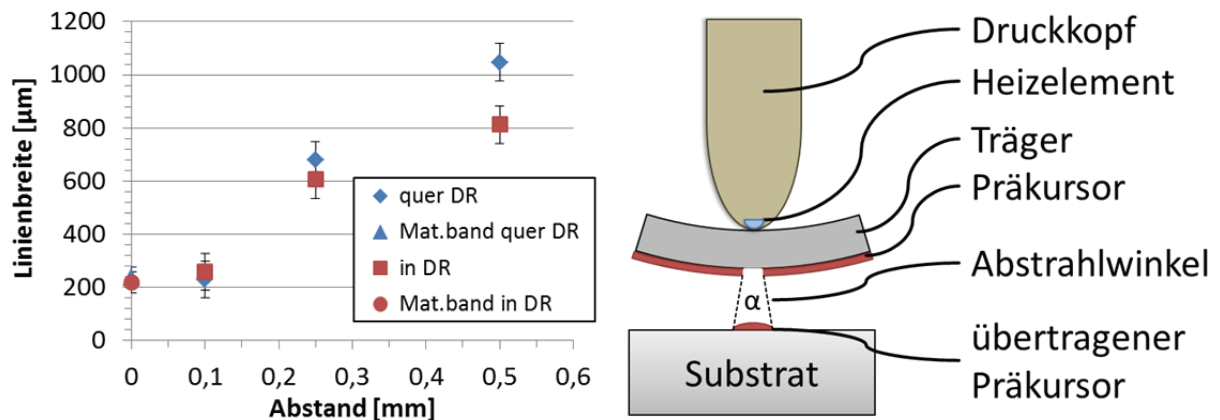


Abbildung 6.9: Links: Die gemessene Breite gedruckter Linien auf dem Substrat. Dabei werden quer zur Druckrichtung (quer DR) einen Druckpunkt breite Linien und in Druckrichtung (in DR) zwei Druckpunkte breite Linien in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Druckkopf und Substrat dargestellt. Die Werte bei einem Abstand von 0 sind die entsprechenden Breiten auf dem Materialband (Mat.band). Rechts: Skizze zum Abstrahlwinkel α des Präkursors vom Materialband zum Substrat.

Bei fast identischen Linienbreiten auf dem Materialband in und quer zur Druckrichtung ist die Linie auf dem Substrat bei 0,1 mm Abstand zum Druckkopf auf dem Substrat nur ungefähr genauso breit. Mit dem Abstand nimmt die Breite der Linien auf dem Substrat zu, da sich der sublimierte Präkursor ausbreitet. Für die verschiedenen Linienbreiten in und quer zur

Druckrichtung ergibt sich über die beiden Abstände 0,25 und 0,5 mm im Mittel ein Abstrahlwinkel α von $79^\circ \pm 15^\circ$. Dieser Winkel ist zur Veranschaulichung in Abbildung 6.9 rechts in einer schematischen Darstellung aus Druckkopf, Träger, Substrat und Präkursor eingezeichnet. Der Unterschied des bestimmten Winkels in und quer zur Druckrichtung liegt innerhalb der angegebenen Abweichung und ist damit nicht signifikant.

Insgesamt zeigt sich damit, dass die Lage der Linie zur Druckrichtung aufgrund der Wärmeausbreitung im Druckkopf zwar einen Einfluss auf die Linienbreite des vom Materialband sublimierten Präkursors hat, nach der Sublimation der Zuwachs der Linienbreite durch die Ausbreitung des Präkursor dampfs aber davon unabhängig ist.

6.1.2.6 Einfluss anderer Präkursoren

Als alternative Präkursoren wurden $\text{In}(\text{acac})_3$ und $\text{In}(\text{tfac})_3$ verwendet. Der erste Präkursor dient mit dem Indium als Ersatz für das Zink bei gleichem Liganden. Der Zweite ist von Interesse, da er neben dem $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in der TGA die höchste Flüchtigkeit der in dieser Arbeit verwendeten Präkursoren zeigt (siehe Anhang A.1). Die Probenherstellung erfolgte wie zuvor bei $\text{Zn}(\text{acac})_2$, wobei das $\text{In}(\text{tfac})_3$ in Chloroform gelöst wurde. Als einfach zu variierender Parameter, der auch zuvor bei der Verwendung von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ einen deutlichen Einfluss zeigte, wurde hier die Heizzeit gewählt.

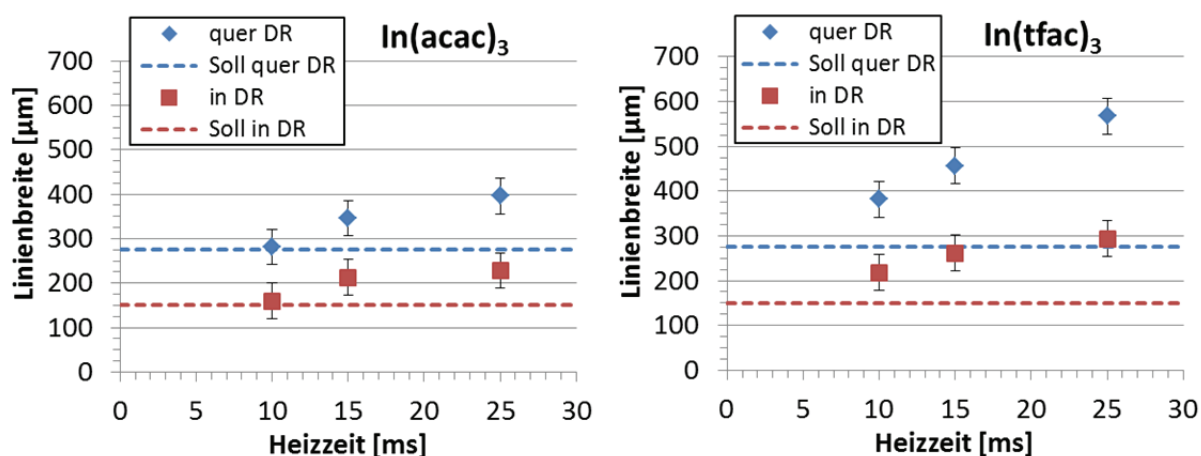


Abbildung 6.10: Die gemessene Breite gedruckter Linien aus $\text{In}(\text{acac})_3$ (links) und $\text{In}(\text{tfac})_3$ (rechts) auf dem Materialband. Dabei werden zwei Druckpunkte breite Linien in Abhängigkeit von der Heizzeit quer zur Druckrichtung (quer DR) und in Druckrichtung (in DR) mit den jeweiligen Sollwerten verglichen.

Der prinzipielle Verlauf der Linienbreiten über der Heizzeit ist bei beiden Präkursoren mit $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (siehe Abbildung 6.5 links) vergleichbar. Insgesamt sind die Linien bei $\text{In}(\text{acac})_3$ schmaler als bei $\text{Zn}(\text{acac})_2$, was durch eine größere Sublimationsenthalpie zu begründen ist.

Diese ist für $\text{In}(\text{acac})_3$ nicht bekannt, aber es kann beim Vergleich der Sublimationstemperatur (siehe TGA in Anhang A.1) schon erkannt werden, dass $\text{Zn}(\text{acac})_2$ früher sublimiert. Die Linienbreiten sind bei der Verwendung von $\text{In}(\text{tfac})_3$ deutlich größer, da dessen Sublimationsenthalpie mit 77 bis 112 kJ/mol [Chickos 2002, Tsyganova 1996] unter der von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ mit 117 bis 133 kJ/mol [Chickos 2002] liegt. Damit zeigt sich, dass die vom Präkursor zur Sublimation benötigte Energie einen deutlichen Einfluss auf die gedruckte Geometrie hat.

6.2 Zersetzung des Präkursors im Thermosublimationsdruck

Die Temperaturbereiche für die Sublimation und Zersetzung überschneiden sich bei den meisten Präkursoren für Metalloxide (siehe Kapitel 2.2.4.3). Um herauszufinden, ob dies im Thermosublimationsdruck und für die verwendeten β -Diketonate zutrifft, wurde eine umfangreiche Versuchsreihe durchgeführt. Zusätzlich erfolgte eine Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Prozessparameter auf diese Zersetzung.

Wenn eine teilweise Zersetzung des Präkursors während des Thermosublimationsdrucks stattfinden würde, ergäben sich damit drei bedeutende, weiterführende Möglichkeiten. Diese werden kurz aufgelistet und nachfolgend im Detail erläutert:

- Verhindern des erneuten Sublimierens bei der Nachbehandlung
- Verringerung der zur Zersetzung zum Metalloxid benötigten Energie
- Direkte Herstellung einer Metalloxidschicht im Thermosublimationsdruck

Zuerst könnte nach dem Übertragen des Präkursors per Thermosublimationsdruck auf das Substrat das erneute Sublimieren bei der Nachbehandlung auf der Heizplatte reduziert oder ganz verhindert werden. Dies wäre möglich, wenn der nach dem Thermosublimationsdruck veränderte Präkursor schlechter oder gar nicht mehr sublimiert. Dadurch wäre die in einem Druck- und Nachbehandlungsvorgang herstellbare Schichtdicke und damit die Materialausbeute deutlich besser. Das erneute Sublimieren auf der Heizplatte erwies sich, wie in Kapitel 5 beschrieben, mehrmals als Problem, da es das mehrfache Wiederholen des Prozesses erforderte, um dicke Schichten aus Metalloxid herzustellen und bei der Kombination von mehreren Metalloxiden durch die unterschiedlich starke erneute Sublimation auf der Heizplatte das Mischungsverhältnis veränderte. Präkursoren wie $\text{Al}(\text{acac})_3$ und $\text{In}(\text{tmhd})_3$ sublimierten bei der Nachbehandlung auf der Heizplatte sogar vollständig, womit sie unter den gegebenen Versuchsbedingungen praktisch nicht verwendbar waren.

Zusätzlich könnte durch einen nach dem Thermosublimationsdruck veränderten Präkursor die zur Zersetzung zum Metalloxid benötigte Energie niedriger sein, als die für den ursprünglichen Präkursor benötigte. Dadurch könnte die Energie des Druckprozesses zur Zersetzung mitgenutzt werden.

Und zuletzt könnte, falls die Zersetzung des Präkursors während des Thermosublimationsdrucks vollständig möglich wäre, direkt eine Schicht aus reinem Metalloxid hergestellt werden. Hierbei ergäben sich allerdings zwei Herausforderungen: Zum einen liegt der beim Druckvorgang zersetzte Präkursor wahrscheinlich als lose Partikel vor, womit die Haftung auf dem Substrat kaum möglich ist. Zum anderen würde diese Anhäufung von Partikeln nur eine geringe elektrische Funktionalität über die Partikelgrenzen hinaus ermöglichen und sie müssten noch gesintert werden. Ein Sintern ist vergleichsweise einfach und auch mit Laserlicht einer angepassten Wellenlänge möglich, da hier nur das Metalloxid in der Schicht vorliegt. Beim Zersetzen des Präkursors mit Laserlicht ändert sich das Absorptionsspektrum der Schicht höchstwahrscheinlich durch die Veränderung der in der Schicht vorhandenen Verbindungen.

Auch zur Untersuchung der Zersetzung des Präkursors wurde $\text{Zn}(\text{acac})_2$ gewählt, da durch dessen relativ hohe Flüchtigkeit, wie schon in Kapitel 6.1, eine umfassende Variation der Parameter möglich ist. Zusätzlich wurde die Zersetzung dieses Präkursors in der Literatur sehr oft untersucht, wodurch Literaturdaten und Beispiele für die angewandten Analysemethoden zur Verfügung stehen. Die Strukturformel des Präkursors wird in Abbildung 6.11 dargestellt. Seine Summenformel lautet $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

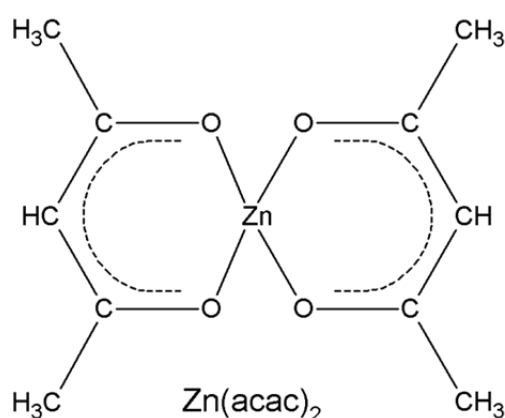


Abbildung 6.11: Die Strukturformel von $\text{Zn}(\text{acac})_2$.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle erwähnt, dass $\text{Zn}(\text{acac})_2$ unter Umgebungsbedingungen als Hydrat vorliegt, also Wasser in Form von Kristallwasser enthält. Dies ist bei den angewandten Analysemethoden zu beachten, da das Wasser in den Messungen

teilweise mit detektiert wird. Eine Herstellerangabe zur genauen Menge des enthaltenen Wassers liegt nicht vor (siehe Anhang A.1).

Zusätzlich wurden $\text{In}(\text{acac})_3$ und $\text{In}(\text{tfac})_3$ als alternativer Präkursor untersucht, um diese mit $\text{Zn}(\text{acac})_2$ zu vergleichen.

Der Präkursor wurde in allen Verarbeitungsschritten untersucht, in denen er im Rahmen des Thermosublimationsdrucks vorkommt. Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht, die nachfolgend erläutert wird:

Tabelle 6.1: Übersicht über die in diesem Kapitel untersuchten Proben.

Probe	Beschreibung
a)	Präkursorpulver
b)	gelöster und auf ein Substrat aufgetragener Präkursor
c)	per Thermosublimationsdruck auf ein Substrat gedruckte Schichten
d)	gedruckte und auf der Heizplatte nachbehandelte Schichten

Die Angaben a) bis d) werden in den folgenden Unterkapiteln als Bezeichnung für die verschiedenen Proben verwendet. Für die verschiedenen Analysemethoden werden teils speziell beschichtete, kleine und starre Substrate benötigt. Diese konnten nicht mit dem Filmziehrahmen beschichtet werden. Daher ist für b) die Präkursorlösung per Spin-Coating auf diese Substrate statt per Rakeln auf die üblicherweise verwendete Trägerfolie aufgebracht worden. Für b) bis d) wurden 3 wt% $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in 2-Methoxyethanol gelöst, der Thermosublimationsdruck für c) und d) fand mit den Standardparametern aus Kapitel 4.2.7 und einer Heizzeit von 15 ms statt. Die Nachbehandlung auf der Heizplatte für d) erfolgte für 4 min bei 425°C.

Es ist nicht davon auszugehen, dass Bestandteile der als Träger eingesetzten Polyimidfolie in die gedruckte Schicht der Proben c) oder d) übergehen, da diese erst bei einer Temperaturbeanspruchung über einen längeren Zeitraum bei 450°C an Luft einen Masseverlust und damit eine Zersetzung aufweist [DuPont 2000].

Im Folgenden wird zuerst die TGA des Präkursorpulvers gezeigt und interpretiert, um ein grundlegendes Verständnis der Vorgänge beim Sublimieren und Zersetzen zu erhalten. Anschließend wird der Präkursor in den vier in Tabelle 6.1 beschriebenen Verarbeitungsschritten per XRD, Infrarotspektroskopie und XPS untersucht. Schließlich erfolgt eine Untersuchung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf die Zersetzung des Präkursors im Thermosublimationsdruck per XPS.

6.2.1 Thermogravimetrische Analyse des Präkursors

Zur Untersuchung der Zersetzung des Präkursors wird zuerst die TGA eingesetzt und dabei das Präkursorpulver verwendet. Im Gegensatz zur in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Messvorschrift werden in der Literatur meist ein inertes Spülgas und ein geschlossener Probenbecher verwendet. Um den Bedingungen im Thermosublimationsdruck möglichst zu entsprechen, wurde hier trockene, technische Luft als Spülgas verwendet und neben dem geschlossenen auch ein offener Probenbecher eingesetzt. Die Verwendung von feuchter Umgebungsluft wäre noch näher an den Versuchsbedingungen beim Thermosublimationsdruck, dies war aber nicht durchführbar. Abbildung 6.12 zeigt die TGA des Präkursorpulvers $\text{Zn}(\text{acac})_2$ mit offenem sowie geschlossenem Probenbecher bei einer Heizrate von 5 K/min. Der Masseverlust aufgetragen über der Temperatur verläuft für den offenen und den geschlossenen Probenbecher sehr unterschiedlich. Beim offenen Probenbecher erfolgt zwischen 70 und 90°C ein leichter Masseverlust auf 90,6 % und direkt im Anschluss ein großer Masseverlust der bei 170°C und 21,8 % abgeschlossen ist. Bei der weiteren Temperaturerhöhung erfolgt nur noch ein minimaler Verlust auf 19,7 %. Beim geschlossenen Probenbecher ist der Verlauf nicht so scharfkantig und es treten vor allem bei höheren Temperaturen Masseverluste in mehreren kleinen Stufen auf. Der erste Verlust beginnt bei ungefähr 95°C und nach mehreren Stufen sind bei 350°C 37,3 % und nach der weiteren Temperaturerhöhung 32,7 % Restmasse erreicht.

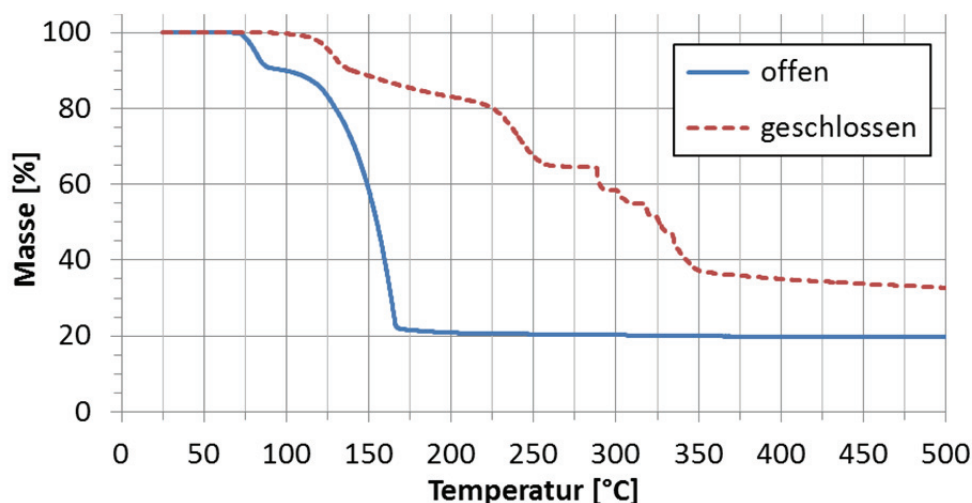


Abbildung 6.12: TGA von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ mit offenem sowie geschlossenem Probenbecher bei einer Heizrate von 5 K/min und trockener, technischer Luft als Spülgas.

In der Literatur existieren verschiedene Beispiele für TGAs von $\text{Zn}(\text{acac})_2$. Oft werden keine Angaben zu einer Abdeckung des Probenbechers gemacht, aber die Kurven lassen sich meist einem der beiden hier beobachteten Verläufe zuordnen, womit auf eine eventuell verwendete

Abdeckung rückgeschlossen werden kann. Die Messungen mit einem geschlossenen Probenbecher sind mit Daten aus der Literatur vergleichbar [Hussien 1991]. Dort wird Stickstoff als Spülgas verwendet und ab 300°C eine Restmasse von 39,8 % erreicht. Erst beim Heizen über 600°C erfolgt ein weiterer Masseverlust. Der Verlauf der TGA wird dort wie folgt interpretiert und mit weiteren Messmethoden unterstützt: Bei 87 und 110°C erfolgt ein Verlust von Wasser, dem ein Abspalten von C_3H_4 bei 209°C folgt, womit Zink-Acetat vorliegt. Im Bereich um 240°C zersetzt sich dieses zu Zink-Carbonat ($ZnCO_3$) und ZnO und wird über 600°C vollständig zu ZnO umgewandelt. Dieser Verlauf lässt sich nicht exakt der hier gezeigten Messung mit geschlossenem Probenbecher zuordnen, aber im Ergebnis ist der Verlust des Wassers sowie die Zersetzung in mehreren Schritten zu erkennen und die Restmassen sind sehr ähnlich. Zur Messung mit offenem Probenbecher finden sich in der Literatur auch vergleichbare Messungen in Schutzgasatmosphäre [Arii 2006]. Dort wird ein erster Masseverlust durch die Abspaltung des Wassers bei 80°C beschrieben, der bis 110°C abgeschlossen ist. Danach kann ein zweiter Masseverlust bis 130°C erkannt werden, der einem Abspalten des Liganden Acetylaceton zugeordnet wird, in der Messung hier aber nicht zu erkennen ist. Anschließend erfolgt ein starker Masseverlust bis 180°C, bei dem nur 3 % Restmasse zurück bleibt, was der Sublimation des Präkursors zugeordnet wird. In Abbildung 6.12 ist zu erkennen, dass die Temperatur am Ende des Massenverlusts mit 170°C ungefähr vergleichbar, die Restmasse mit 19,7 % hier aber bedeutend höher ist.

Da sich die Messung mit offenem Probenbecher am ehesten mit den Vorgängen im Thermosublimationsdruck vergleichen lässt, soll diese hier genauer betrachtet werden. Der erste Masseverlust sollte einem Abspalten von Wasser entsprechen. Der Verlust von 9,4 % Masse entspricht 1,5 Molekülen H_2O . Danach erfolgt nur ein weiterer Masseverlust, der anhand der Literaturangaben zwei gleichzeitig stattfindenden Ereignissen zugeordnet werden kann, und zwar der Umsetzung des Präkursors zu ZnO unter Abspaltung des Liganden sowie der Sublimation des Präkursors. Die Bildung von ZnO sollte hier möglich sein, da Luftsauerstoff für diese Reaktion zur Verfügung steht. Wenn der gesamte vorhandene Präkursor mit einem Anteil von 1,5 Molekülen H_2O zu ZnO umgewandelt würde, wäre die erhaltene Restmasse 26,6 %, sie beträgt aber 19,7 %. Dies zeigt, dass im Gegensatz zur TGA in inerter Atmosphäre in der Literatur hier neben der Sublimation des Präkursors auch ein erheblicher Anteil zu ZnO umgesetzt wird. In inerter Atmosphäre wird eine Zersetzung des Präkursors durch Zugabe von Wasserdampf erreicht [Arii 2006].

Da der Thermosublimationsdruck wie auch die Nachbehandlung der bedruckten Substrate mit einer deutlich schnelleren Temperaturerhöhung erfolgen, wurde eine zweite TGA mit offenem Probenbecher bei der maximal möglichen Heizrate von 200 K/min durchgeführt. Diese ist in Abbildung 6.13 im Vergleich zur schon gezeigten Messung bei 5 K/min dargestellt. Es ist zu

erkennen, dass der Masseverlust zu höheren Temperaturen hin verschoben ist. Die Abspaltung des Wassers und die Zersetzung sowie Sublimation sind bei der schnelleren Heizrate nicht mehr voneinander zu trennen. Die verbleibende Restmasse ist geringer. Dies deutet darauf hin, dass mehr Präkursor sublimiert und damit weniger zersetzt wird, als bei langsamen Heizraten. Da der Thermosublimationsdruck von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ mit einer Heizzeit der Heizelemente im Druckkopf von 15 ms erfolgte (siehe Kapitel 5.2.1) und dabei Temperaturen im Bereich von 300°C [Kasper 2002] erreicht werden sollten, liegt die Heizrate dort im Bereich von 20 K/ms, also um den Faktor 6000 höher. Die Zeit, die der Präkursor nach dem Erwärmen des Trägers zur Sublimation benötigt und wie lange die erreichte Temperatur dann auf ihn einwirkt ist allerdings nicht bekannt.

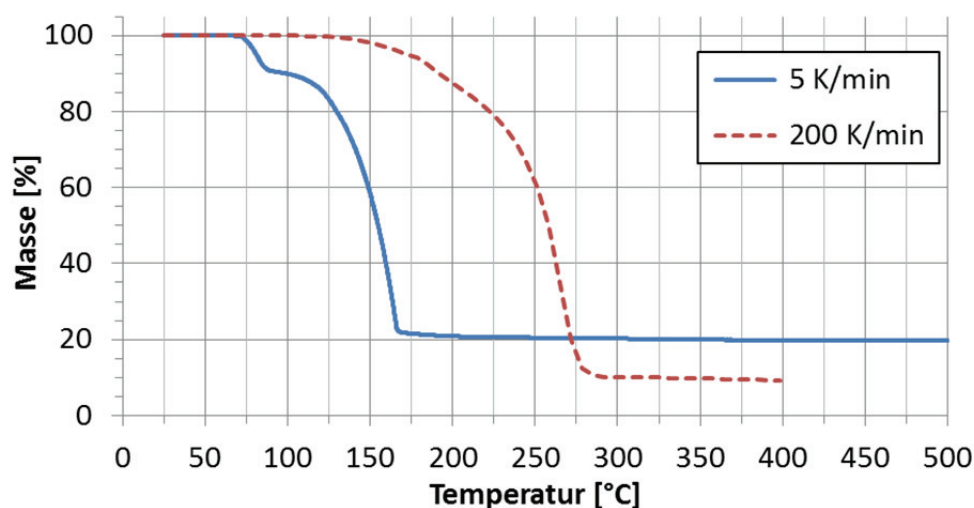
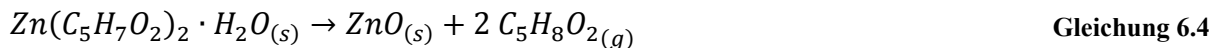


Abbildung 6.13: TGA von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ mit offenem Probenbecher und trockener, technischer Luft als Spülgas bei einer Heizrate von 5 K/min sowie 200 K/min.

Aus den durchgeführten TGAs lässt sich schließen, dass der Präkursor beim Thermosublimationsdruck an Luft hauptsächlich sublimiert. Anhand der Temperaturstufen und bestimmten Restmassen ist ersichtlich, dass im Temperaturbereich der Sublimation eine gleichzeitige Zersetzung zu ZnO in einem Reaktionsschritt durch Abspaltung des Liganden möglich ist. Diese Abspaltung ist möglich, da die Bindung zwischen dem Metall und dem Liganden bei Acetylacetonaten schwächer als die Bindungsenergien innerhalb des Liganden ist [Tsyganova 1996]. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit konnte nicht untersucht werden, aber es ist bekannt, dass Wasserdampf diese Zersetzungsreaktion noch beschleunigt [Arii 2006]. Da bei hohen Heizraten in der TGA die Abspaltung des im Präkursorpulver enthaltenen Wassers nicht mehr erkannt werden kann, besteht die Möglichkeit, dass dieses an der Zersetzungsreaktion teilnimmt. Mit einem Anteil von 1,5 Molekülen H_2O pro Präkursormolekül stünde schon ohne den in der Luft vorhandenen Sauerstoff genügend

Sauerstoff für die Umsetzung zu ZnO zur Verfügung. Die Reaktion könnte dann wie folgt stattfinden [Fauteux 2007]:



Dabei ist das entstehende Nebenprodukt $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ Acetylaceton, welches aus dem Liganden durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms entsteht. Acetylaceton ist bei Umgebungsbedingungen zwar flüssig, aber bei 140°C und damit bei den vorherrschenden Reaktionstemperaturen gasförmig. Diese Zersetzungsreaktion wurde auch in der Literatur vorgeschlagen und mit zusätzlichen Messungen, wie einer der TGA nachgeschalteten Massenspektrometrie oder Infrarotspektroskopie oder der Röntgendiffraktometrie bestätigt [Arii 2006, Fauteux 2007, Rashidi 2013].

6.2.2 Röntgendiffraktometrie

Zur Aufklärung der Struktur des Präkursors und deren Veränderung im Thermosublimationsdruck wurde die XRD, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, genutzt. Der Präkursor wurde in allen Verarbeitungsschritten, wie sie in Tabelle 6.1 aufgelistet sind, untersucht. Da die Messfläche durch den flachen Einfallswinkel des Röntgenstrahls relativ groß ist, wurde für erste Messungen von Probe d) der Präkursor per Spin-Coating auf das Substrat aufgebracht und dann auf der Heizplatte nachbehandelt.

Die Untersuchung des Präkursorpulvers und der Vergleich des erhaltenen Spektrums mit Referenzen aus Datenbanken lassen vermuten, dass neben dem eigentlichen Präkursor auch ZnO enthalten ist. Genauere Aussagen über das Mengenverhältnis können nicht getätigt werden. Das Spektrum der Messung und der Vergleich mit den Spektren aus der Datenbank befinden sich im Anhang A.2.

Die Untersuchung der Proben b) bis d) ergab keine verwertbaren Signale. Dies lässt darauf schließen, dass die Schichten keine kristallinen Strukturen enthalten, wobei dies zumindest für das ZnO in Probe d) zu erwarten wäre [Bundesmann 2008]. Die hergestellten Schichten waren nach dem Ausheizen wahrscheinlich zu dünn, obwohl versucht wurde die Schichtdicke durch eine Wiederholung des Prozesses aus Beschichten und Ausheizen zu erhöhen.

6.2.3 Infrarotspektroskopie

Eine umfassende Untersuchung der Veränderung des Präkursors im Thermosublimationsdruck konnte mittels Infrarotspektroskopie realisiert werden. Genauere Informationen zu den

eingesetzten Varianten der Methode und Geräte sind in Kapitel 3.2.3 aufgeführt. Der Präkursor wurde in allen Verarbeitungsschritten untersucht, in denen er im Rahmen des Thermosublimationsdrucks vorkommt (siehe Tabelle 6.1).

Das Präkursorpulver für Probe a) wurde als Pressling mit Kaliumbromid in Transmission, die anderen drei Proben als Schichten auf einem zuvor mit Gold besputterten Substrat per ATR-Infrarotspektroskopie und IRRAS gemessen. Das Gold diente dabei als nicht infrarotaktiver Untergrund. Um eine möglichst gut geschlossene und dicke Schicht zu erhalten, wurden für Probe c) zwei Schichten übereinander gedruckt und für Probe d) der Vorgang aus Drucken und Ausheizen 14-mal wiederholt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der ATR vorgestellt, da diese einen größeren Wellenzahl-Bereich abdeckten. Die Ergebnisse aus der IRRAS werden am Ende des Kapitels für weitere Untersuchungen genutzt.

Eine Übersicht über die gemessenen Absorptionsspektren von allen vier Proben aus der Auflistung weiter oben ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Es ist zu beachten, dass aufgrund der unterschiedlichen Messmethoden für Pulver und Schichten zwar die Wellenzahlen, aber nicht die Intensitäten der Messung des Präkursorpulvers mit den anderen Messungen vergleichbar sind (siehe dazu auch Kapitel 3.2.3). Im Anhang A.3 werden in Abbildung A.10 zusätzlich die Spektren der Proben b) und c) im Bereich von 400 bis 1700 cm^{-1} dargestellt.

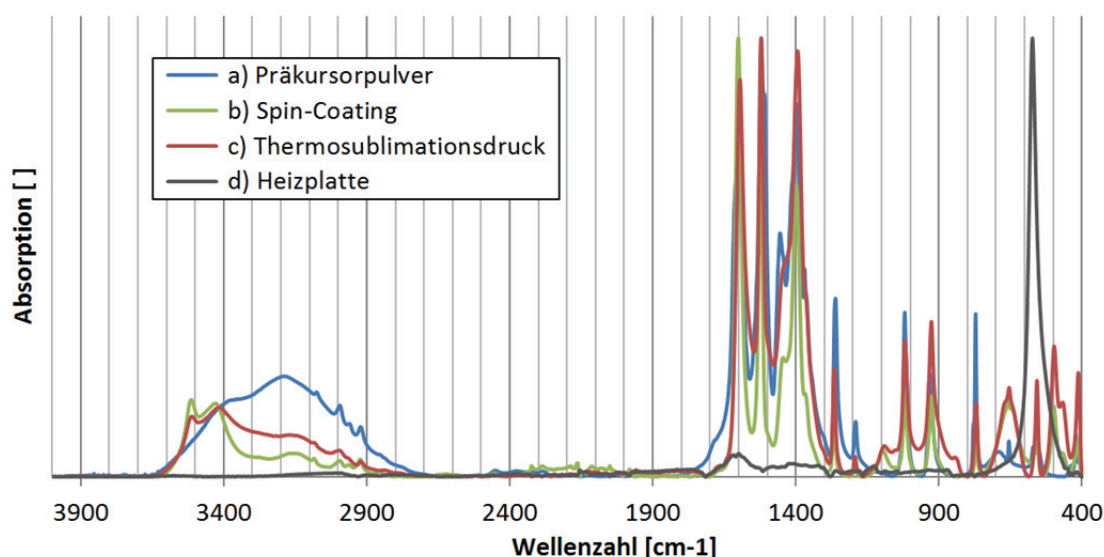


Abbildung 6.14: Absorptionsspektren aus der Infrarotspektroskopie des Präkursors $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in den verschiedenen Verarbeitungsschritten im Rahmen des Thermosublimationsdrucks (siehe Tabelle 6.1). Die Basislinien der Spektren wurden für den Vergleich korrigiert.

Die Messungen der Proben a) bis c) zeigen generell ein vergleichbares Spektrum. Die durch die Nachbehandlung auf der Heizplatte hergestellte Zinkoxidschicht, Spektrum der Probe d)

in Abbildung 6.14, zeigt nur einen relativ schwachen Peak bei 573 cm^{-1} . Die weiteren Signale, die vermeintlich zu sehen sind, stellen stark verstärktes Rauschen dar, das höchstens als minimale Überreste des Präkursors interpretiert werden könnte. Dies ist beispielsweise im Bereich von 1300 bis 1700 cm^{-1} zu erkennen. Damit sind keine oder höchstens minimale organische Reste aus dem Präkursor in der ausgeheizten Schicht vorhanden. Die Lage des Peaks passt mit 573 cm^{-1} allerdings nicht zu den gängigen Literaturangaben für ZnO in IR-Messungen. ZnO, speziell wenn es aus $\text{Zn}(\text{acac})_2$ hergestellt wurde, wird in der Infrarotspektroskopie meist als ein starker Peak bei 450 bis 460 cm^{-1} und teilweise noch als schwache Peaks um 350 , 550 , 610 und im Bereich von 1110 bis 1185 cm^{-1} detektiert [Famengo 2009, Hussien 1991, Ismail 1991]. Der hier bei 573 cm^{-1} detektierte Peak könnte der Literaturangabe bei 550 cm^{-1} zugeordnet werden, welche als Absorption durch die Metall-Sauerstoff-Bindung in ZnO beschrieben wird [Ismail 1991]. Eventuell wurde bei der Nachbehandlung auf der Heizplatte an Luft ein anderer Kristallisationszustand des ZnO erreicht, als sonst in der Literatur üblich. Dort wird normalerweise in inerter Atmosphäre ausgeheizt. Zinkhydroxid sollte nicht entstanden sein, da sonst bei 3400 bis 3600 cm^{-1} Absorptionen durch die OH-Gruppe zu erkennen sein müssten [Schneider 2010].

Zur detaillierten Analyse der Spektren a) bis c) werden die Wellenzahlen der Peaks in den Spektren, sowie die Intensität der Peaks, eingeteilt in vier Kategorien von schwach (w) über mittel (m) bis stark (s) und die Ausprägung als Schulter an einem größeren Peak (sh) verglichen (nach [Gremlich 2000]). In Tabelle A.1 im Anhang A.3 werden alle ermittelten Wellenzahlen der Absorptionspeaks aus den Messungen der Proben a) bis c) aufgelistet und zum Vergleich die Daten einer Messung von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ als Pulver in einem KBr-Pressling, also des Pendants zu Probe a), aus der Literatur [Famengo 2009] angegeben. Die Messung erfolgte dort auch in Transmission von 400 bis 4000 cm^{-1} . Weitere Literaturquellen decken einen kleineren Messbereich ab, listen aber keine zusätzlichen Absorptionen auf. Insgesamt differieren die Wellenzahlen einzelner Peaks aus den verschiedenen Literaturstellen um bis zu 17 cm^{-1} um den Mittelwert aus allen Literaturstellen. Diese Angabe ermöglicht eine Einschätzung der möglichen Abweichungen beim Messen vergleichbarer Proben mit unterschiedlichen Messaufbauten.

Die eigene Messung des Präkursorpulvers und die Daten aus der Literatur sind sehr gut vergleichbar. Die in Probe a) im Vergleich zur Literatur zusätzlich detektierten Schultern bei 408 , 437 , 570 und 1513 cm^{-1} wie auch der schwache Peak bei 689 cm^{-1} können auch in Spektren in der Literatur gefunden werden [Ismail 1991]. Der schwache Peak bei 806 cm^{-1} in der Literatur lässt sich in der eigenen Messung nicht erkennen. Die Ursache dafür ist unklar. Breite Peaks über 3000 cm^{-1} werden vor allem durch OH-Gruppen verursacht [Skoog 1996], womit die Peaks in diesem Bereich in den Spektren der Proben a) bis c) erklärt werden

können. Dass diese in der Referenz nicht auftreten ist dadurch zu begründen, dass der Präkursor dort vor der Messung getrocknet wurde [Famengo 2009], hier aber $\text{Zn}(\text{acac})_2$ mit Kristallwasser verwendet wurde und die Probenherstellung, Lagerung und Messungen an Umgebungsluft stattfanden.

Die Messungen der Schichten, die durch Lösen und Verarbeiten des Präkursors per Spin-Coating bzw. Thermosublimationsdruck hergestellt wurden, unterscheiden sich leicht vom Präkursorpulver. Bei beiden Proben verschwinden die Schultern bei 409 und 571 cm^{-1} . Dies sollte das per XRD detektierte ZnO im Präkursor sein (siehe Kapitel 6.2.2), dass nicht mit in Lösung geht. Der Peak bei 571 cm^{-1} passt auch zu dem in Probe d) als ZnO gemessenen Spektrum. Es kommen einige Peaks bei 498 , 644 und 1096 cm^{-1} in beiden Proben hinzu. Welche Verbindungen dies sind konnte nicht aufgeklärt werden. Die Bedeutung ist aber nachrangig, da diese Veränderungen schon in Probe b) auftreten, also durch das Lösen des Präkursors verursacht werden. Durch den Thermosublimationsdruck kommt in Probe c) im Vergleich zu Probe b) nur eine Schulter bei 844 cm^{-1} neu hinzu, deren zugehörige Bindung nicht ermittelt werden konnte, und die Peaks bei 498 , 926 und 1018 cm^{-1} werden schwächer.

Keines der Spektren zeigt charakteristische Peaks für Zink-Acetat oder Zink-Carbonat, was die Beobachtungen in der TGA in Kapitel 6.2.1 bestätigt. Das Spektrum des eingesetzten Lösemittels 2-Methoxyethanol findet sich nicht in den per Spin-Coating oder Thermosublimationsdruck hergestellten Schichten.

Zusätzlich wurden einige ergänzende Messungen mittels IRRAS durchgeführt. Diese wurde als Methode zur einfacheren und schnelleren Messung von Proben genutzt, hat aber den Nachteil, dass sie nur bis zu einer Wellenzahl von 600 cm^{-1} einsetzbar ist und damit nicht zur Detektion des ZnO geeignet ist. Die Spektren dazu finden sich im Anhang A.3 und die Beobachtungen aus diesen Spektren werden hier kurz wiedergegeben. Messungen von zwei gleich hergestellten Proben ergaben fast deckungsgleiche Spektren ohne signifikante Unterschiede. Messung von Proben, die mit 10 , 15 und 25 ms Heizzeit der Heizelemente im Druckkopf hergestellt wurden, zeigen ebenfalls Spektren ohne signifikante Unterschiede. Lediglich das Untergrundspektrum zwischen 1700 und 4000 cm^{-1} ist unterschiedlich ausgeprägt; der Grund dafür ist unbekannt. Bei der Verwendung einer dickeren Präkursorschicht auf dem Materialband (200 statt $80\text{ }\mu\text{m}$ Rakelspalt) war die Absorption wie zu erwarten etwas höher, da die Schicht auf dem Substrat dicker ist, aber ansonsten ist kein Unterschied zu erkennen.

Eine klare Aussage zu Unterschieden zwischen dem Präkursor, aus Lösung beschichteten Proben, sowie per Thermosublimationsdruck hergestellten Proben ist per

Infrarotspektroskopie im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Es sind leichte Unterschiede in den Spektren zu erkennen, die aber nicht interpretiert werden können. Eine Entstehung von ZnO durch den Thermosublimationsdruck konnte nicht erkannt werden. Die Anzahl der gemessenen Proben war allerdings gering und die Probenherstellung nicht optimiert, womit die Ungenauigkeit vor allem bei der Nutzung der ATR mit bis zu $\pm 10\%$ angenommen werden kann [Bougeard 1995].

6.2.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Mittels der XPS (siehe Kapitel 3.2.4) wurden Proben aus allen Verarbeitungsschritten (siehe Tabelle 6.1) untersucht. Die Methode liefert für diese Arbeit zwei Möglichkeiten zur Analyse. Zum einen kann für jedes Element die Zusammensetzung des detektierten Spektrums durch Fitting mit Einzelsignalen ermittelt werden. Damit können verschiedene Bindungstypen unterschieden und quantifiziert werden. Zum anderen kann in einer schnelleren Messung mit einfacherer Auswertung die Stöchiometrie angegeben werden, welche eine Quantifizierung der in der Probe vorhandenen Elemente darstellt.

Zur Messung von a) wurde das Präkursorpulver in weiche Indiumfolie gedrückt. Für b) bis d) wurden mit Gold besputterte Substrate aus Silizium eingesetzt. Das vom Gold verursachte Signal ist im Spektrum deutlich getrennt von anderen Signalen identifizierbar und es wird dadurch verhindert, dass der im Substrat vorhandene Sauerstoff mit detektiert wird und die Messung verfälscht. Die beiden Proben c) und d) aus dem Thermosublimationsdruck wurden mit jeweils zwei Schichten bedruckt, um den Signalanteil des Goldes gering zu halten, da in einer einzelnen gedruckten Schicht viele Lücken vorhanden sind.

In Abbildung 6.15 werden zunächst die gemessenen Übersichtsspektren der Proben a) bis d) gegenüber gestellt. Dabei ist zu erkennen, dass das nicht sehr starke, aber deutlich vorhandene Signal des Goldes bei einer Bindungsenergie von 84 eV und zusätzlichen Signalen bei 335 und 353 eV nur bei den Proben c) und d) zu erkennen ist. Demnach ist die per Spin-Coating hergestellte Schicht b) dick genug und weist keine Lücken auf. Ein schwaches Signal der Indiumfolie aus Probe a) kann bei 444 eV beobachtet werden.

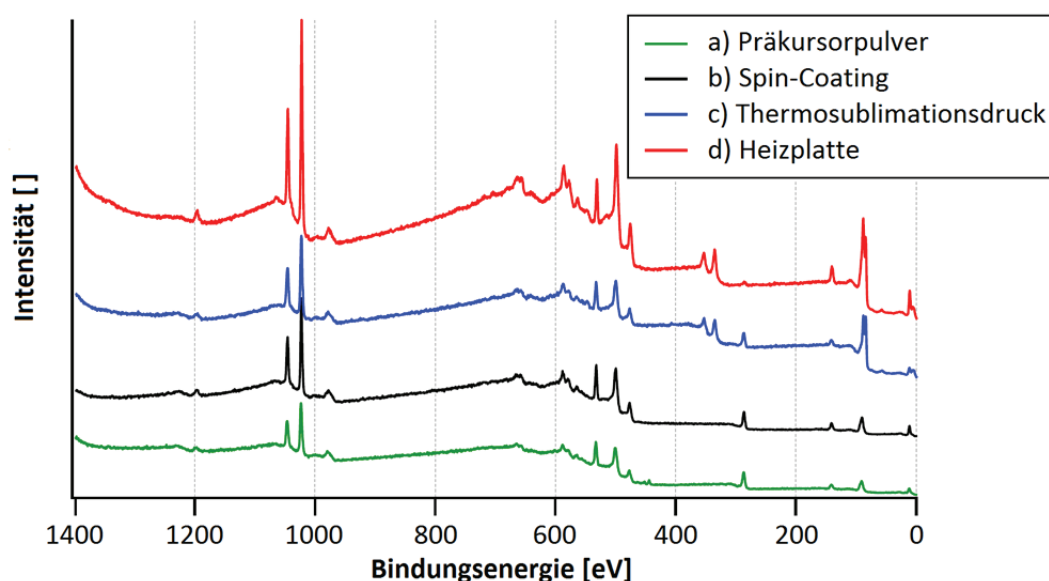


Abbildung 6.15: Die per XPS bestimmten Spektren des Präkursors $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in den verschiedenen Verarbeitungsschritten (siehe Tabelle 6.1) im Rahmen des Thermosublimationsdrucks.

Die im Präkursor $\text{Zn}(\text{acac})_2$ vorhandenen Elemente Zink, Sauerstoff und Kohlenstoff sind per XPS detektierbar. Ansonsten wurde noch das oben erwähnte Gold bzw. Indium aus der Probenpräparation gefunden. Für jede Probe wurden die gemessenen Spektren des Zinks ($\text{Zn}2\text{p}$) und Sauerstoffs ($\text{O}1\text{s}$), per Fitting durch angenommene Einzelsignale ersetzt. Die Kohlenstoffspektren wurden nicht genauer untersucht, da hier durch die in Kapitel 3.2.4 erwähnte Kohlenstoffverunreinigung bedeutende Anteile im Spektrum enthalten sein können, die nicht vom Präkursor stammen. Die Aussagefähigkeit ist daher gering. Ein Abtragen der Kohlenstoffverunreinigung durch Sputtern, wie es bei reinen Metalloxiden üblich ist, wurde nicht genutzt, da die energiereichen Ionen den Präkursor zersetzen könnten. Das Ergebnis des Fittings ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Dabei sind die Einzelsignale sowie die Summe dieser Einzelsignale zusammen mit dem gemessenen Spektrum zu erkennen. Es zeigt sich, dass abgesehen vom Zink in Probe b) immer zwei Signale vorliegen. Die Summe der Einzelsignale und das gemessene Spektrum decken sich und zeigen damit, dass die angenommen Einzelsignale das gemessene Spektrum sehr gut beschreiben.

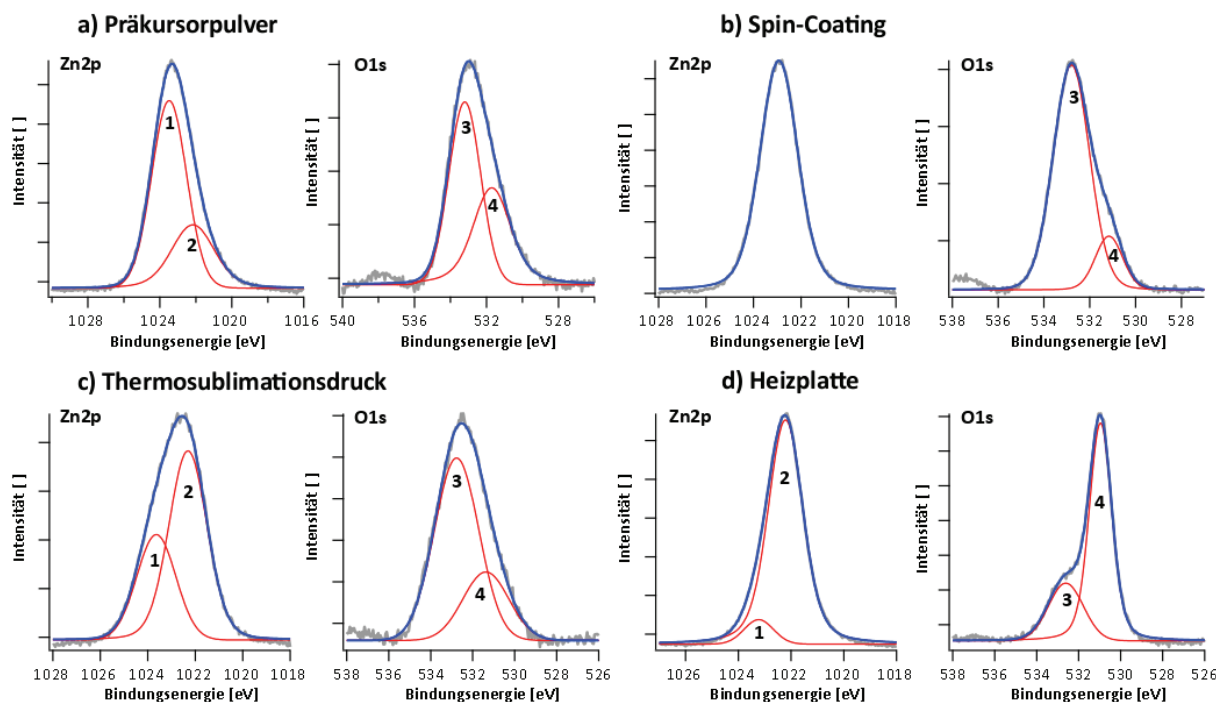


Abbildung 6.16: Darstellung der gemessenen Spektren (grau), der angenommenen Einzelsignale (rot) und der Summe der Einzelsignale (blau) für die Spektren der Elemente Zink und Sauerstoff in den vier verschiedenen Verarbeitungsschritten (siehe Tabelle 6.1) des Präkursors $\text{Zn}(\text{acac})_2$. Die Kennzeichnung der Einzelsignale mit 1 bis 4 wird im weiteren Verlauf aufgegriffen.

Die verschiedenen Einzelsignale in Abbildung 6.16 sind mit 1 bis 4 gekennzeichnet. In Tabelle 6.2 sind die jeweiligen Bindungsenergien aufgelistet. Abgesehen vom Spektrum des Zinks in Probe b) können die Bindungsenergien über die verschiedenen Proben hinweg einander zugeordnet werden. Im Spektrum des Zinks liegen im Mittel über die vier Proben zwei Signale bei $1023,5 \pm 0,3 \text{ eV}$ (Signal 1) und $1022,2 \pm 0,1 \text{ eV}$ (Signal 2) vor und im Sauerstoffspektrum liegen die Bindungsenergien bei $532,9 \pm 0,3 \text{ eV}$ (Signal 3) und $531,3 \pm 0,4 \text{ eV}$ (Signal 4). Da im Präkursorpulver Signal 1 im Spektrum des Zinks dominiert wird dies der Bindung mit den Sauerstoffatomen der beiden Liganden zugeordnet. In Probe d) dominiert Signal 2, was einer Bindung in ZnO zuzuordnen ist. Eine vergleichbare Zuordnung gilt für die Signale im Spektrum des Sauerstoffs. Signal 3 ist der Bindung Zink-Sauerstoff-Kohlenstoff im Präkursor und Signal 4 der Bindung im ZnO zuzuordnen. Die Bindungsenergien ändern sich in den verschiedenen Proben nur minimal, womit davon auszugehen ist, dass ein Signal über alle vier Proben der gleichen Bindungsart entspricht.

Tabelle 6.2: Bindungsenergien der durch Fitting ermittelten Einzelsignale in den gemessenen Spektren der Proben aus den verschiedenen Verarbeitungsschritten im Rahmen des Thermosublimationsdrucks. Die Nummern der Signale 1 bis 4 entsprechen denen in Abbildung 6.15; zur Probenbezeichnung a) bis d) siehe Tabelle 6.1.

		a) Präkursor- pulver	b) Spin- Coating	c) Thermo- sublimationsdruck	d) Heizplatte
Zn2p	1	1023,5 eV	1022,9 eV	1023,6 eV	1023,2 eV
	2	1022,2 eV		1022,3 eV	1022,2 eV
O1s	3	533,2 eV	532,8 eV	532,8 eV	532,6 eV
	4	531,7 eV	531,2 eV	531,4 eV	531,0 eV

Dass bereits im Spektrum des Präkursorpulvers ZnO zu finden ist, deckt sich mit den Ergebnissen aus der XRD und der Infrarotspektroskopie. In Probe b) ist das ZnO nicht mehr enthalten, da es nicht mit in die Lösung übergeht. In der Infrarotspektroskopie wurde dies auch festgestellt. Warum die Bindungsenergie in b) nicht Signal 1 der Probe a) entspricht, sondern zwischen Signal 1 und 2 liegt, konnte nicht geklärt werden. Es ist aber davon auszugehen, dass es sich dabei um die komplexe Bindung des Zinks mit dem Ligand, wie in Signal 1, handelt. Ein Vergleich mit Bindungsenergien aus der Literatur ist nicht möglich, da diese Kette vom Präkursor bis zum bisher Oxid nicht in einer Arbeit untersucht wurde. In der Literatur wird meist nur zwischen ZnO und Zn(OH)₂ unterschieden, wobei bei Letzterem die Bindungsenergien im Zn2p- wie auch O1s-Spektrum höher sind als beim Oxid. Damit könnten die Signale 1 und 3 in d) auch Zn(OH)₂ und nicht Resten des Präkursors zugeordnet werden. Wenn der Präkursor in der Literatur per XPS untersucht wurde, lagen die angegebenen Bindungsenergien bei 1021,6 eV (Zn2p) und 531,5 eV (O1s) [Famengo 2009], also niedriger als die hier gemessenen und zugeordneten Bindungsenergien. Ein eingehender Vergleich ist nicht möglich, da dort nicht gezeigt wird, ob das Spektrum aus mehreren Signalen besteht. Zusätzlich sind die Bindungsenergien in dünnen Schichten oder kleinen Partikeln im Vergleich zu denen aus großen Materialproben verschoben [Biesinger 2010, Wu 2011]. Ein Verschieben der Bindungsenergien durch elektrostatisches Aufladen der Proben b) bis d) während der Messung sollte auszuschließen sein, da die Schichten auf leitfähigem Gold aufgebracht wurden und dieses über die Probenbefestigung geerdet war. Insgesamt ist der Vergleich der hier bestimmten Bindungsenergien untereinander schlüssig; der Vergleich mit Literaturwerten gestaltet sich aber schwierig. Probe d), die als angenommenes ZnO hier als Referenz dient, deckt sich bei einer Verschiebung von 1 eV aber sehr gut mit Angaben aus der Literatur [Moulder 1995, Wu 2011].

Über die Flächen der einzelnen Signale in Abbildung 6.16 kann eine Quantifizierung und damit ein Vergleich der Proben erfolgen. In Abbildung 6.17 werden der prozentuale Anteil der Flächen in den Zn2p- und O1s-Spektren der verschiedenen Proben aus Abbildung 6.16 gegenübergestellt. Unter der oben getroffenen Annahme, dass Signal 1 und 3 den Bindungen im Präkursor bzw. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und Signal 2 und 4 der Bindung im ZnO zugeordnet werden, ist ein deutlicher Trend zu erkennen. Dieser zeigt an, dass von der Schicht auf dem Materialband, die hier durch b) repräsentiert wird, über die Probe c) aus dem Thermosublimationsdruck bis hin zur ausgeheizten Schicht in Probe d) immer weniger Präkursor und gleichzeitig immer mehr ZnO vorhanden ist. Hierfür sollte vor allem das Zink sensitiv sein, da im Sauerstoffsignal auch Verunreinigungen aus der Umgebung enthalten sein können.

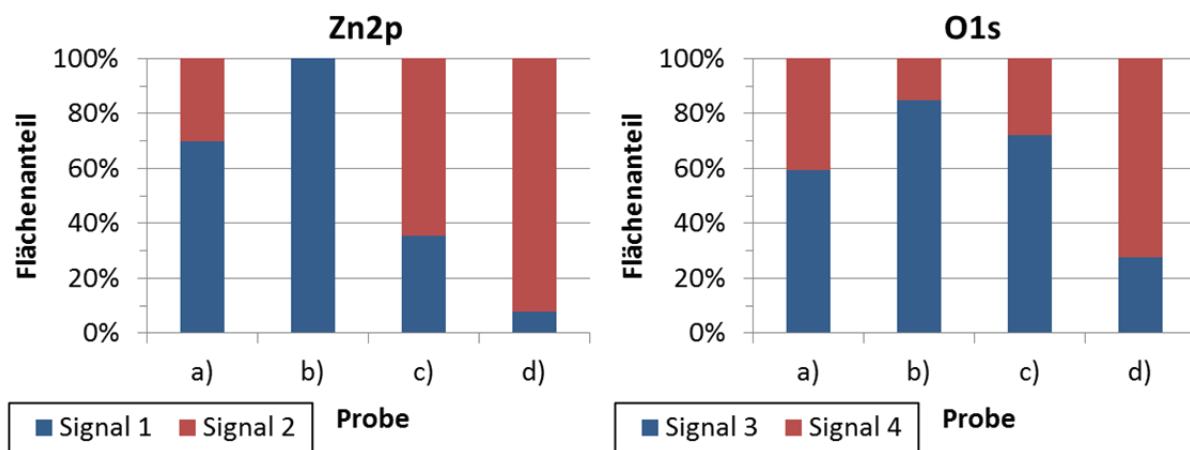


Abbildung 6.17: Vergleich der Flächenanteile der beiden Signale in den Zn2p- (links) und O1s-Spektren (rechts) der verschiedenen Proben aus Abbildung 6.16. Die Bezeichnungen der Signale entsprechen denen in Abbildung 6.15 (1 und 3: Präkursor; 2 und 4 ZnO); zur Probenbezeichnung a) bis d) siehe Tabelle 6.1.

Die Stöchiometrie der detektierten Elemente zeigt die gleiche Tendenz wie die Auswertung der Bindungstypen zuvor. In Abbildung 6.18 ist über den verschiedenen Proben die Stöchiometrie, also das Mengenverhältnis der detektierten Elemente, in Prozent der vorhandenen Atome aufgetragen. Es ist von Probe a), dem Präkursorpulver, bis zu Probe d), der Schicht aus ZnO nach dem Ausheizen, ein Anstieg des Zinkgehalts zu erkennen. In Probe a), dem Präkursorpulver, ist laut dieser Messung mehr Zink enthalten, als die für trockenes $\text{Zn}(\text{acac})_2$ zu erwartenden 6,7 at%. Dies ist auch in der Literatur bekannt [Famengo 2009], wird dort aber nicht weiter untersucht oder kommentiert. Auch der Gehalt an Sauerstoff und Kohlenstoff stimmt mit den theoretisch im trockenen Präkursor enthaltenen 26,7 at% und 66,7 at% nicht überein. Dies sollte durch das zuvor per XRD und Infrarotspektroskopie im Präkursor detektierte ZnO verursacht werden. In Probe d) ist das Verhältnis von Zink zu Sauerstoff nahezu 1 zu 1, wie es für ZnO zu erwarten ist.

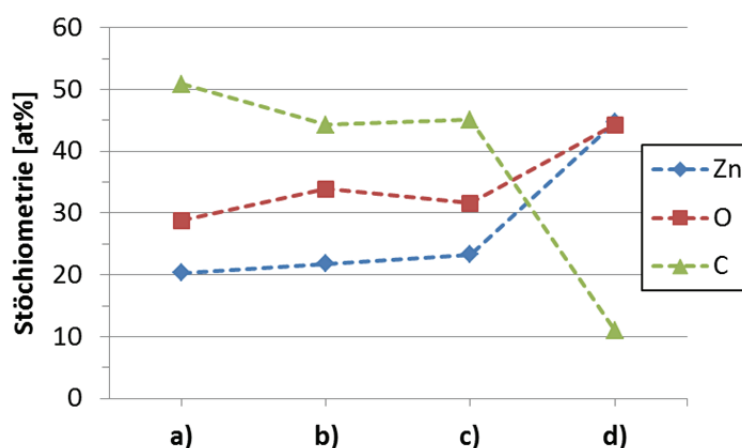


Abbildung 6.18: Stöchiometrie der Proben aus den verschiedenen Verarbeitungsschritten im Rahmen des Thermosublimationsdrucks. Die Probenbezeichnung a) bis d) wird in Abbildung 6.15 erläutert. Die gestrichelten Linien dienen nur als optische Hilfe.

Unsicherheiten in der Untersuchung per XPS stellen das im Präkursor vorhandene Wasser und das Vakuum während der Analyse dar. Es konnte nicht erkannt werden, ob sich der Wassergehalt zwischen den Proben a) bis c) verändert. Zusätzlich ist nicht bekannt, ob der Unterdruck während der Messung den Präkursor sublimieren lässt. Es existiert eine Literaturangabe für den Dampfdruck von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur [Jensen 2000]. Allerdings wird dieser dort nur in einem Diagramm im Temperaturbereich von 360 bis 400 K angegeben. Durch Ablesen der Werte und Erweiterung bis 296,15 K (entspricht 23°C) ergibt sich ein Dampfdruck von $5,7 \cdot 10^{-5}$ mbar bei Umgebungstemperatur. Der dabei gemachte Fehler ist unbekannt. Sollte dieser Wert zutreffen, ist der Dampfdruck deutlich höher als der Druck in der Probenkammer der XPS mit 10^{-9} mbar. Demnach müsste der Präkursor in der Kammer sublimieren. Ein Materialverlust vom Substrat war aber erst nach einer Lagerung im Vakuum erkennbar, die deutlich länger als die Messzeit war. Die Messungen waren reproduzierbar und die ermittelte Abweichung des Zinkgehalts auf mehreren gleich hergestellten Proben über einen längeren Zeitraum betrug 0,7 at%. Der bestimmte Unterschied zwischen den Proben, die mit unterschiedlichen Prozessparametern hergestellt wurden, war deutlich größer und ist damit nicht auf eine Schwankung im Herstellungsprozess zurückzuführen. Die Reihenfolge der Messung korreliert nicht mit der erkannten Zersetzung. Damit kann von einer Signifikanz der beobachteten Effekte ausgegangen werden.

Insgesamt wird damit per XPS durch die Untersuchung der vorhandenen Bindungen wie auch der Stöchiometrie ein Unterschied zwischen den verschiedenen Proben gezeigt. Die Umsetzung des Präkursors zu ZnO von der Präkursorschicht auf dem Materialband über die per Thermosublimationsdruck hergestellte Schicht bis zur ausgeheizten Schicht konnte damit

untersucht und die verschiedenen Proben verglichen werden. Mit den zuvor genutzten Verfahren der XRD und der Infrarotspektroskopie war dies nicht möglich. Dies sollte vor allem dadurch zu begründen sein, dass die XPS das Empfindlichste der eingesetzten Verfahren ist. Die Auswertung in diesem Kapitel zeigt, dass sich die Zusammensetzung des Präkursors durch den Thermosublimationsdruck verändert. Der Bindungsanteil des Metalloxids nimmt im Vergleich zu den Bindungen des Präkursors zu und der Zinkgehalt nimmt dabei ebenfalls zu. Es wurden in der XPS wie auch in den zuvor angewandten Verfahren keine weiteren Verbindungen neben dem Präkursor und dem Metalloxid identifiziert. Daher wird der Schluss gezogen, dass die Wärmezufuhr durch den Thermosublimationsdruck den Präkursor teilweise zersetzen kann und durch die nachträgliche thermische Behandlung dann die vollständige Zersetzung zum Metalloxid erfolgt. Der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter wird im nachfolgenden Kapitel untersucht.

6.2.5 Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Zersetzung

In diesem Kapitel wird der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter, wie sie in Kapitel 4.2.7 aufgeführt werden, auf die Zersetzung des Präkursors beim Thermosublimationsdruck untersucht. Zur Analyse wird weiterhin die XPS angewandt und die schnellere Auswertung über die Stöchiometrie verwendet. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf den Zinkgehalt gelegt, da der Gehalt an Sauerstoff und vor allem Kohlenstoff durch Verunreinigungen aus der Umgebung stärker variieren kann. Um eine möglichst klare Aussage über den Einfluss eines Parameters tätigen zu können, wurden für fast jeden Parameter möglichst drei, ansonsten zwei unterschiedliche Werte gewählt. Für die nicht variierten Parameter wurden die Standardwerte, wie in Kapitel 4.2.7 angegeben, gewählt. Im Gegensatz zur Untersuchung der Geometrie in Kapitel 6.1 wird hier die Druckrichtung nicht beachtet, da Flächen gedruckt wurden; einzelne Linien sind für die Untersuchung per XPS zu schmal. Auf jeder gedruckten Schicht wurden zwei bis drei Messungen per XPS an verschiedenen Stellen vorgenommen. In den folgenden Diagrammen sind die Mittelwerte daraus und als Fehlerbalken die maximal in einem Versuch bestimmte Differenz als Fehler angegeben. Diese beträgt für Zink 0,9, für Sauerstoff 1,3 und für Kohlenstoff 1,6 at%. Die in einem Diagramm angegebenen Werte stammen immer aus Proben, welche in einem Versuch hergestellt wurden. Durch den immer wieder getätigten Vergleich mit der Probe, die mit den Standardparametern gedruckt wurde, konnte ein konstantes und reproduzierbares Ergebnis sichergestellt werden. Die Abweichung bei gleichen Herstellungsparametern fiel dabei geringer aus, als der detektierte Unterschied bei unterschiedlichen Herstellungsparametern (siehe Kapitel 6.2.4). Der genutzte Präkursor ist wie zuvor $\text{Zn}(\text{acac})_2$. Um die Zersetzung auch

bei anderen Präkursoren zu untersuchen, werden auch hier $\text{In}(\text{acac})_3$ und $\text{In}(\text{tfac})_3$ verwendet und das Resultat am Ende des Kapitels beschrieben.

6.2.5.1 Einfluss der Heizzeit und Versorgungsspannung

Die ersten beiden variierten Parameter sind die Heizzeit der Heizelemente des Druckkopfs sowie die Versorgungsspannung des Druckkopfs. In Abbildung 6.19 wird die per XPS bestimmte Stöchiometrie jeder Probe gezeigt.

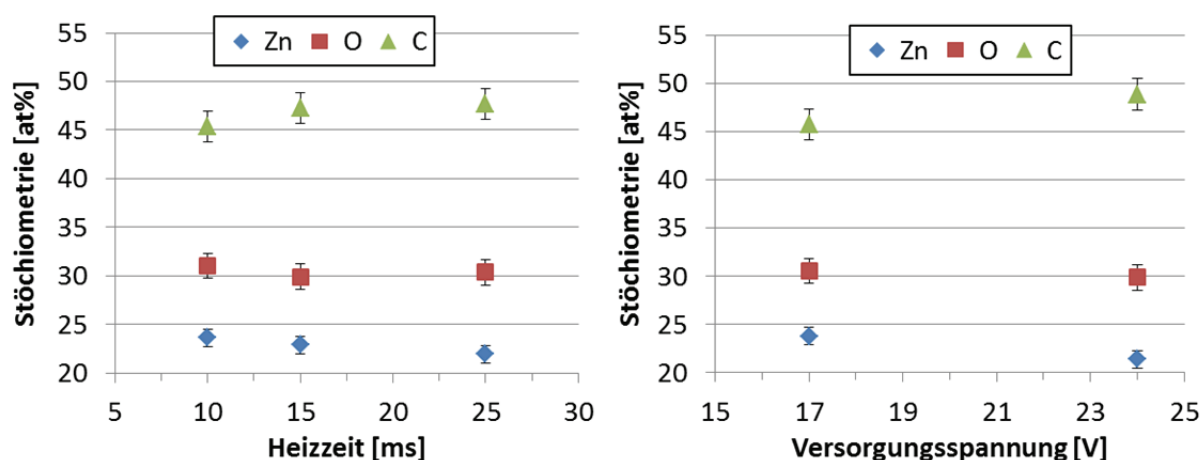


Abbildung 6.19: Per XPS bestimmte Stöchiometrie von Proben, die per Thermosublimationsdruck bei unterschiedlichen Heizzeiten der Heizelemente im Druckkopf (links) und bei zwei verschiedenen Versorgungsspannungen bei einer konstanten Heizzeit von 25 ms (rechts) hergestellt wurden.

Mit größer werdender Heizzeit sinkt demnach der Zinkgehalt, der Sauerstoffgehalt nimmt ebenfalls leicht ab und der Anteil an Kohlenstoff steigt. Dies lässt darauf schließen, dass sich der Präkursor mit größer werdender Heizzeit weniger zersetzt. Die im Heizelement erreichte Temperatur steigt zwar mit der Heizzeit [Webb 1991], jedoch sättigt die Spitzentemperatur mit größer werdender Heizzeit durch den Wärmeverlust im Druckkopf und Materialband und die weiter zugeführte Wärme verteilt sich [Uyhan 2008]. Zusätzlich ist die Wärmeleitfähigkeit des Trägers aus Polyimid lateral größer als in Dickenrichtung (siehe Kapitel 6.1.2.2). Die stärkere Zersetzung bei geringeren Heizzeiten sollte sich also damit erklären lassen, dass auf der kleineren Oberfläche des Trägers, von welcher der Präkursor bei geringen Heizzeiten sublimiert, eine höhere Temperatur erreicht wird. Mit zunehmender Heizzeit wird zusätzliche Wärme in das System eingebracht, die Breite einer gedruckten Linie nimmt zu (siehe Kapitel 6.1.2.1) und der dabei zusätzlich sublimierende Präkursor erfährt nicht mehr die Spitzentemperatur.

Bei Verwendung einer Heizzeit von 25 ms konnte die Versorgungsspannung von den üblichen 24 V auf 17 V reduziert werden und trotzdem noch ein Sublimieren des Präkursors beobachtet werden. Wie in Abbildung 6.19 rechts zu erkennen, ist die Zersetzung des Präkursors bei der niedrigen Spannung stärker. Dies deckt sich mit den vorherigen Feststellungen zum Zusammenhang von Linienbreite und Zersetzung, denn in Kapitel 6.1.2.4 wurde bei einer niedrigeren Versorgungsspannung auch eine kleinere Linienbreite ermittelt.

6.2.5.2 Einfluss der Eigenschaften des Trägers

Nachfolgend wird in Abbildung 6.20 der Einfluss der Eigenschaften des Trägers gezeigt. Zum einen wurde die Dicke des Trägers im Materialband variiert (links). Zum anderen stand mit Kapton MT eine Polyimidfolie mit der vierfachen Wärmeleitfähigkeit bei sonst gleichen Eigenschaften zur Verfügung (rechts).

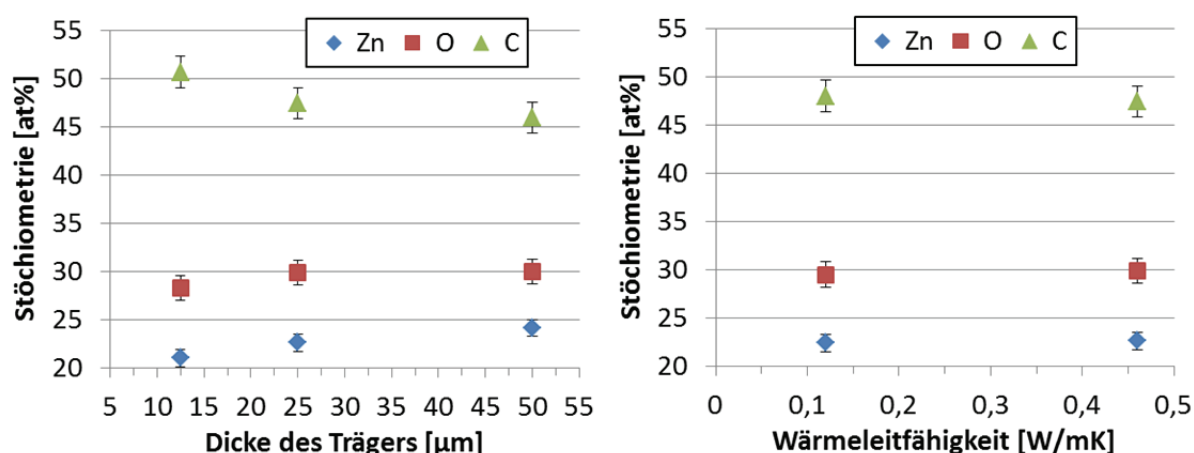


Abbildung 6.20: Per XPS bestimmte Stöchiometrie von Proben, die per Thermosublimationsdruck unter Verwendung von unterschiedlich dicken Trägern (links) und zwei Trägern mit unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten in Dickenrichtung (rechts) hergestellt wurden.

Mit zunehmender Dicke des Trägers steigt die Zersetzung des Präkursors an. In Kapitel 6.1.2.2 wurde gezeigt, dass die gedruckte Linienbreite mit der Dicke des Trägers sinkt. Dies korreliert mit dem zuvor aufgestellten Erklärungsmodell, nach dem bei geringen Linienbreiten die Temperatur an der Oberfläche des Trägers maximal ist. Wie zuvor gezeigt, sind bei dünneren Trägern die gedruckten Linien, verursacht durch die laterale Wärmeverteilung im Träger breiter. In diesem zusätzlichen Bereich sinkt die Spitzentemperatur, wodurch hier Präkursor bei niedrigeren Temperaturen sublimiert. Damit sinkt die gemessene Zersetzung des Präkursors.

Der Einfluss der Wärmeleitfähigkeit in Dickenrichtung auf die Zersetzung ist sehr gering. Es ist eine minimal höhere Zersetzung bei Verwendung der Folie mit der niedrigeren Wärmeleitfähigkeit zu erkennen wie auch zuvor in Kapitel 6.1.2.2 eine leicht geringere Linienbreite zu erkennen war. Der gemessene Unterschied liegt aber noch im Bereich des Fehlers und ist damit nicht signifikant.

6.2.5.3 Einfluss der Präkursorschichtdicke und des Abstands

Wie zuvor bei der Betrachtung der Geometrie wurden auch bei der Untersuchung der Zersetzung die Rakelspalthöhe bei der Beschichtung des Trägers und der Abstand zwischen Druckkopf und Substrat variiert. Der Einfluss beider Parameter wird in Abbildung 6.21 dargestellt.

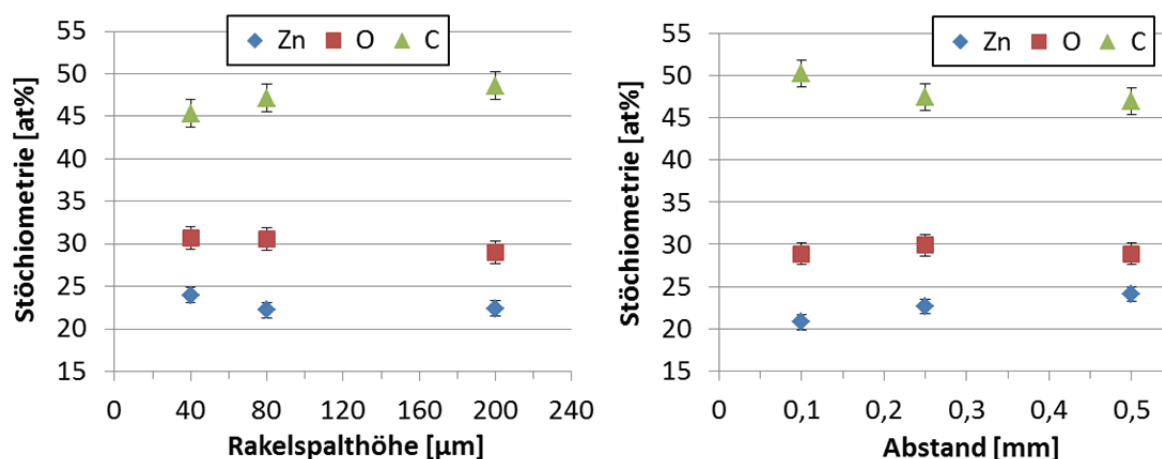


Abbildung 6.21: Per XPS bestimmte Stöchiometrie von Proben, die per Thermosublimationsdruck hergestellt wurden. Dabei wurden unterschiedliche Rakelspalthöhen bei der Beschichtung des Trägers (links) und unterschiedliche Abstände zwischen Druckkopf und Substrat (rechts) eingesetzt.

Je größer die Spalthöhe des Rakels, also je dicker die Präkursorschicht auf dem Materialband, desto geringer ist die Zersetzung des Präkursors (siehe Abbildung 6.19 rechts). Vor allem bei der kleinsten Rakelspalthöhe ist die Zersetzung größer, zwischen dem mittleren und größten Spalt ist der Unterschied nur noch gering. Die dünne Präkursorschicht zersetzt sich stärker, da hier ein höherer Anteil der vorhandenen Präkursormoleküle Kontakt zum heißen Träger hat. Mit zunehmender Präkursorschichtdicke erfahren die weiter vom Träger entfernten Moleküle die hohe Temperatur nicht mehr, da die Temperatur mit der Entfernung zur Trägeroberfläche abfällt oder der darunter liegende Präkursor sublimiert und sie ohne ausreichende Temperaturerhöhung mit vom Träger entfernt.

Der Einfluss des Abstands zwischen Druckkopf und Substrat ist in Abbildung 6.21 rechts deutlich zu erkennen. Mit größer werdendem Abstand zersetzt sich der Präkursor weiter, da mit dem Abstand die Wahrscheinlichkeit einer Kollision des Präkursors mit Bestandteilen der Umgebungsatmosphäre steigt [Harsha 2006]. Durch den darin enthaltenen Sauerstoff und Feuchtigkeit wird eine weitere Abspaltung des Liganden begünstigt [Arii 2006].

6.2.5.4 Einfluss anderer Präkursoren

Als alternative Präkursoren wurden $\text{In}(\text{acac})_3$ und $\text{In}(\text{tfac})_3$ untersucht. $\text{In}(\text{acac})_3$ dient mit dem Indium als Ersatz für das Zink bei gleichem Liganden. $\text{In}(\text{tfac})_3$ wurde gewählt, da es laut der TGA der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Präkursor mit der niedrigsten Zersetzungstemperatur nach $\text{Zn}(\text{acac})_2$ ist (siehe Anhang A.1). In Abbildung 6.22 wird die für beide Präkursoren per XPS bestimmte Stöchiometrie des per Spin-Coating aufgetragenen Präkursors und der per Thermosublimationsdruck hergestellten Schichten verglichen. Im Thermosublimationsdruck wurde die Heizzeit als einfach zu variierender Parameter, der beim $\text{Zn}(\text{acac})_2$ einen klaren Einfluss hatte, gewählt. Die Stöchiometrie aus der per Spin-Coating hergestellten Probe ist mit der Bezeichnung Spin neben den Ergebnissen bei den unterschiedlichen Heizzeiten aufgetragen. Als Fehler wurde die beim jeweiligen Präkursor und Element maximale ermittelte Abweichung vom Mittelwert verwendet.

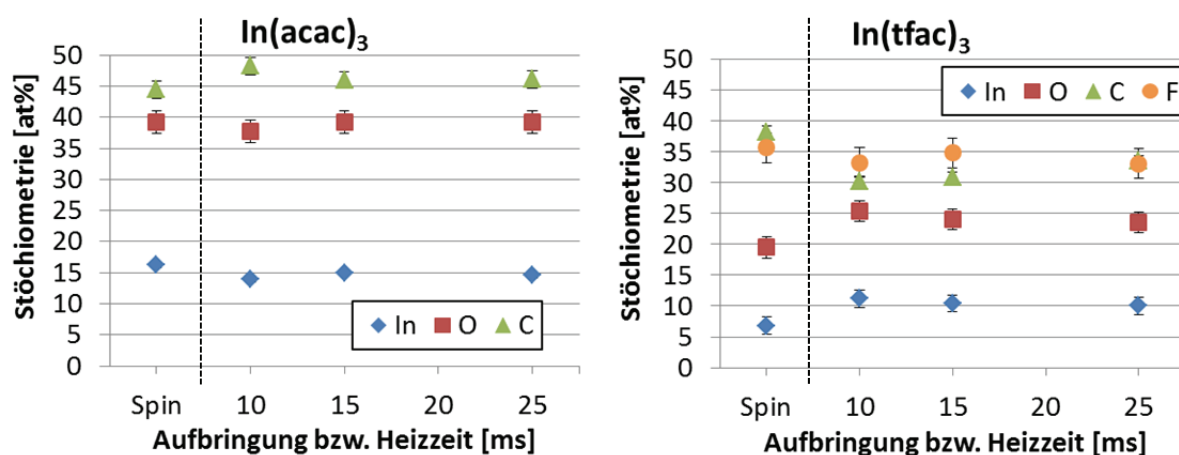


Abbildung 6.22: Per XPS bestimmte Stöchiometrie von Proben, die per Spin-Coating oder per Thermosublimationsdruck bei unterschiedlichen Heizzeiten der Heizelemente im Druckkopf hergestellt wurden. Als Präkursor fanden dabei $\text{In}(\text{acac})_3$ (links) bzw. $\text{In}(\text{tfac})_3$ (rechts) Verwendung. Die Stöchiometrie aus der per Spin-Coating hergestellten Probe ist als „Spin“ neben den Ergebnissen bei den unterschiedlichen Heizzeiten aufgetragen.

Der Metallgehalt ist beim $\text{In}(\text{acac})_3$ (siehe Abbildung 6.22 links) in der per Spin-Coating hergestellten Schicht etwas höher als in einer per Thermosublimationsdruck hergestellten

Schicht. Es ist kein klarer Einfluss der Heizzeit der Heizelemente im Druckkopf erkennbar. Die Ergebnisse zeigen damit im Gegensatz zu den Messungen bei $\text{Zn}(\text{acac})_2$ keine Zersetzung des Präkursors im Thermosublimationsdruck. Dies sollte durch die höhere Zersetzungstemperatur des Präkursors $\text{In}(\text{acac})_3$ in der TGA (siehe Anhang A.1) zu begründen sein. Diese Temperatur wurde im gemachten Versuch nicht erreicht.

Der Präkursor $\text{In}(\text{tfac})_3$ (siehe Abbildung 6.22 rechts) zeigt dagegen einen deutlichen Unterschied zwischen der per Spin-Coating und der per Thermosublimationsdruck hergestellten Schicht. Die Heizzeit hat hier einen im Vergleich zu $\text{Zn}(\text{acac})_2$ schwachen aber erkennbaren Einfluss auf die Zersetzung, jedoch ist der Unterschied zur Vergleichsprobe aus dem Spin-Coating sehr deutlich. Damit scheint sich $\text{In}(\text{tfac})_3$ im Thermosublimationsdruck zu zersetzen. Eine Zersetzungstemperatur ist nicht bekannt, da der Präkursor in der TGA vollständig sublimiert (siehe Anhang A.1). Die Sublimation tritt dort bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen auf. Zusammen mit der generellen Aussage, dass Sublimation und Zersetzung bei den β -Diketonaten zeitgleich passieren können, wird $\text{In}(\text{tfac})_3$ in diesem Zusammenhang auch eine niedrigere Zersetzungstemperatur als dem $\text{In}(\text{acac})_3$ zugeordnet.

6.3 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen dieses Kapitels konnte der Einfluss verschiedener Prozessparameter im Thermosublimationsdruck von metallorganischen Präkursoren auf die gedruckte Geometrie und die Zersetzung des Präkursors gezeigt werden. Der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter ist in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Dabei wird für eine Steigerung des aufgeführten Parameters die Tendenz in der Veränderung des untersuchten Ergebnisses gezeigt. Die Darstellung erfolgt stark vereinfacht in drei Stufen: einer Vergrößerung (\uparrow), keiner Veränderung (\rightarrow) und einer Verringerung (\downarrow). So vergrößert sich zum Beispiel die Breite einer gedruckten Linie bei der Erhöhung der Heizzeit, aber die Zersetzung des Präkursors verringert sich mit längerer Heizzeit. Für Details und Erläuterungen sei auf die Kapitel 6.1 und 6.2.5 verwiesen.

Tabelle 6.3: Vereinfachte Darstellung des Einflusses der verschiedenen Prozessparameter auf die Breite von gedruckten Linien und die Zersetzung des Präkursors. Die Pfeile geben die Tendenz des Ergebnisses an, wenn der Prozessparameter vergrößert wird.

Prozessparameter	Linienbreite	Zersetzung
Heizzeit	↑	↓
Versorgungsspannung	↑	↓
Dicke des Trägers	↓	↑
Wärmeleitfähigkeit des Trägers	→	→
Präkursor-schichtdicke	↓	↓
Abstand Druckkopf zu Substrat	↑	↑
Sublimationsenthalpie des Präkursors	↓	
Zersetzungstemperatur des Präkursors		↓

Eine kombinierte Variation verschiedener Parameter ist möglich und wurde an einigen Beispielen überprüft. So war es beispielsweise möglich mit einem 12,5 µm dünnen Träger, der eigentlich zu breiten Linien führt, durch eine Verringerung der Heizzeit auch schmalere Linien zu drucken.

Aus den im Detail gewonnen Erkenntnissen lassen sich Empfehlungen ableiten. So sollte zum Drucken möglichst schmaler Linien die zur Sublimation des Präkursors minimal nötige Heizzeit und Versorgungsspannung bei einer hohen Dicke des Trägers verwendet werden. Das Substrat sollte sich dabei möglichst nah am Druckkopf befinden. Damit sollten Linien deutlich unter 100 µm Breite realisierbar sein.

Die gewonnen Erkenntnisse zum Einfluss der Prozessparameter auf die laterale Ausprägung der gedruckten Strukturen lassen sich weiter verwenden. So kann eine softwareseitige Korrektur der Heizzeiten den Effekt durch das Übersprechen und die unterschiedliche Ausbreitung der Linien in und quer zur Druckrichtung ausgleichen. Dies ist zwar schon Stand der Technik, es werden aber genaue Kenntnisse des Prozesses zur praktischen Auslegung benötigt. Beim Verarbeiten verschiedener Präkursoren mit unterschiedlicher Sublimationsenthalpie kann mit den hier gemachten Erfahrungen eine reproduzierbare Geometrie gedruckt werden.

Mit der Feststellung, dass der Präkursor beim Thermosublimationsdruck teilweise zersetzt wird und der gewonnen Kenntnis über die verschiedenen Einflussparameter kann diese Zersetzung weiter optimiert werden. Damit wären die zu Beginn von Kapitel 6.2 genannten weiterführenden Möglichkeiten zum Verhindern einer erneuten Sublimation bei der

Nachbehandlung der gedruckten Schicht, zur Reduzierung der dazu benötigten Energie und zur Herstellung von Oxidschichten direkt im Druckprozess denkbar. Die ermittelte Zersetzung der untersuchten Präkursoren im Druckprozess ist aber gering und es ist nicht klar, wie weit die Zersetzung durch eine Optimierung der Prozessparameter verstärkt werden kann. Eventuell muss ein anderer, existierender Präkursor gefunden oder ein spezieller Präkursor entwickelt werden, um diese Ziele zu erreichen.

Abschließend werden die zur Begründung der gemachten Beobachtungen herangezogenen Materialkennwerte diskutiert.

Die Argumentation zur Beschreibung der gemessenen geometrischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Prozessparametern in Kapitel 6.1 basiert auf der Ausbreitung von Wärme im System und beim Vergleich der verschiedenen Präkursoren auf deren Sublimationsenthalpie, da dies die entscheidenden Faktoren zur Sublimation des Präkursors sind. Eine explizit anzugebende Sublimationstemperatur existiert physikalisch nicht. Bei Erreichen unterschiedlicher Temperaturen kann durch eine unterschiedlich lange Einwirkung der Wärme ein Sublimieren des Präkursors erzielt werden. Die genauen Temperatur-Zeit-Verläufe auf der Oberfläche des Trägers sind nicht bekannt, könnten mit einem speziellen Aufbau aber gemessen werden [Webb 1991]. Wenn die eingebrachte Wärme einen gewissen Schwellwert überschritten hat, sublimiert der Präkursor, was durch die Sublimationsenthalpie quantifiziert wird. Auch wenn diese durch verschiedene Bestimmungsmethoden mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet ist (siehe Kapitel 2.2.4.2), kann ein Vergleich verschiedener Präkursoren anhand von Literaturangaben durchgeführt werden [Chickos 2002, Fahlman 2000, Hill 1993, Tsyganova 1996].

Bei der Beschreibung der Zersetzung in Kapitel 6.2.5 dient die erreichte Temperatur an der Oberfläche des Trägers als Kriterium für die Zersetzung. Auch wenn die zur Sublimation notwendige Energie in den Präkursor eingebracht wird, ist durch eine höhere Temperatur in einem entsprechend kürzeren Zeitraum eine Zersetzung eher möglich, als wenn die gleiche Energie bei niedrigerer Temperatur über einen längeren Zeitraum eingebracht wird. In der Literatur wird zum Vergleich verschiedener Präkursoren vor allem die Zersetzungstemperatur aus der TGA herangezogen [Binnemans 2005]. Eine alternative Vergleichsmöglichkeit stellt die zur Zersetzung des Präkursors notwendige Energie dar, welche für Acetylacetonate aber nur mittels eines theoretischen Modells bestimmt wurde [Hill 1993], wobei keine für diese Arbeit relevanten Präkursoren betrachtet wurden. Durch die Überlagerung von Sublimation und Zersetzung bei den β -Diketonaten finden beide Vorgänge gleichzeitig statt und es wird Energie für beide benötigt. Dies macht eine genaue Berechnung oder Messung der interessanten Temperatur oder Energie kompliziert. Die genannten Kenngrößen sind daher mit

einer großen Ungenauigkeit behaftet. Eine Charakterisierung der Zersetzung unter Ausschluss der Sublimation, wie beispielsweise in [Hussien 1991] gezeigt, kann durchgeführt werden, ist aber nicht auf die Bedingungen im Thermosublimationsdruck übertragbar und damit für diese Arbeit nicht verwendbar.

Eine genaue Berechnung oder Messung der Energie- und Temperaturverteilung im System und damit einhergehend eine genaue Begründung der Vorgänge und Beobachtungen war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Zwar kann die vom Druckkopf bereitgestellte Wärmemenge anhand von Gleichung 4.2 berechnet werden, diese ist aber um den Faktor 150 bis 200 größer als die vom sublimierten Präkursor theoretisch verbrauchte Energie. Letztere wurde aus den auf dem Materialband vermessenen sublimierten Flächen, Schichtdicken, der Sublimationsenthalpie [Chickos 2002] und der Dichte [Poston 1989] von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ bestimmt. Die vom Träger aufgenommene Wärmemenge beträgt ungefähr ein Zehntel der bereitgestellten Wärmemenge, wobei dies nur anhand der sublimierten Fläche abgeschätzt wurde; in einem deutlich größeren Bereich des Trägers dürfte eine Erwärmung auf niedrigere Temperaturen stattfinden, die zusätzlich in die Energiebilanz eingeht. Damit sind grob geschätzt 90 % der vom Druckkopf erzeugten Wärme als Verlust in den Druckkopf, das Materialband und die Umgebung zu verbuchen. Um eine genauere Angabe der Energieverteilung und des Temperaturprofils zu erhalten sind viele Materialparameter und -dimensionen im Druckkopf und eine umfassende numerische Berechnung oder Simulation des gesamten Systems oder ein hochspezialisierter Messaufbau nötig. Durch die sehr kurze Zeitskala, in welcher der Prozess abläuft, sind verhältnismäßig einfache Betrachtungen der Energiebilanz und des Wärmetransports nicht ausreichend. Entsprechende Beispiele für zum Teil spezielle Druckköpfe und einfachere Druckverfahren wie den Thermodirektdruck oder Thermotransferdruck sind literaturbekannt und können an den hier verwendeten Aufbau angepasst werden [Chen 2001b, Sanders 1985, Tokunaga 1980, Uyhan 2008, Webb 1991]. Eine detaillierte Charakterisierung des Aufbaus des Druckkopfs und der thermischen Eigenschaften der genutzten Materialien ist dafür unerlässlich.

Zusätzlich ist nicht mit absoluter Sicherheit bekannt, dass der eingesetzte Präkursor $\text{Zn}(\text{acac})_2$ oder weitere im Rahmen dieser Arbeit verwendete Präkursoren bei Umgebungsdruck sublimieren. Die Herstellerangaben zur Sublimation beziehen sich fast immer auf Vorgänge bei Unterdruck oder es werden keine Angaben gemacht, da diese Präkursoren in der CVD auch aus Lösung verarbeitet werden können (siehe Kapitel 2.2.2.2). Ein Phasenübergang mit einer kurzen Schmelze auf dem Träger und anschließender Verdampfung wäre auch möglich und würde die die Energiebilanz im System und die mögliche Beschreibung der Vorgänge verändern. Dies kann mit einer detaillierten Untersuchung per TGA in Kombination mit einer dynamischen Differenzkalorimetrie aufgeklärt werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit verbindet die Vorteile von Gasphasenabscheidung und Drucktechnik zu einer Methode, indem Metalloxidschichten per Thermosublimationsdruck hergestellt werden. Basierend auf einer vorrangegangenen Machbarkeitsstudie und eigenen Vorversuchen definieren sich die Anforderungen an einen Versuchsaufbau und die einzusetzenden Materialien. Daraufhin wurden die aus der chemischen Gasphasenabscheidung bekannten und kommerziell verfügbaren metallorganischen Präkursoren vom Typ der β -Diketonate ausgewählt. Diese wurden gelöst und auf eine Trägerfolie aus Polyimid aufgerakelt, womit ein Materialband entstand, welches mit einem Farbband aus dem graphischen Thermosublimationsdruck vergleichbar ist. Mittels eines handelsüblichen Druckkopfs für den Thermotransfer- und Thermosublimationsdruck, welcher in einem eigens zu diesem Zweck aufgebauten Labordrucker eingesetzt wird, kann der Präkursor durch Wärmeeinwirkung sublimiert und auf ein Substrat übertragen werden. Das zu druckende Layout ist dabei digital, also jederzeit änderbar. Durch eine thermische Nachbehandlung erfolgt die Zersetzung des Präkursors zum Metalloxid. Mit dem Einsatz verschiedener Präkursoren können verschiedene Metalloxide und Kombinationen aus diesen hergestellt werden. Im Labordrucker ist eine Vielzahl von Prozessparametern frei einstellbar und somit eine flexible Versuchsdurchführung möglich.

Es konnten für alle drei elektrischen Funktionen, welche für einen Dünnschichttransistor nötig sind, Schichten realisiert werden. So wurden leitende Linien und Flächen, Halbleiterschichten, sowie dielektrische Schichten aus Metalloxiden hergestellt und charakterisiert. Die dabei erreichten elektrischen Kennwerte wie spezifischer Widerstand, Mobilität oder relative Permittivität sind mit Ergebnissen aus der Herstellung per Druck- und Beschichtungsverfahren in der Literatur vergleichbar und erfüllen teilweise sogar die hohen Anforderungen für einen Einsatz in Dünnschichttransistoren zur Ansteuerung in modernen Displays.

Zusätzlich wurde eine umfangreiche Untersuchung der Vorgänge beim Thermosublimationsdruck von metallorganischen Präkursoren vorgenommen. Es konnte für verschiedene Prozessparameter im Thermosublimationsdruck deren Auswirkung auf die Breite von gedruckten Linien gezeigt und anhand der Wärmeausbreitung im System beschrieben werden. Bei den hier verwendeten Präkursoren finden die Sublimation und Zersetzung bei der chemischen Gasphasenabscheidung laut Literaturangaben oft gleichzeitig statt. Um aufzuklären, ob dies auch im Thermosublimationsdruck der Fall ist, wurde der Präkursor mit verschiedenen Analysemethoden in allen vorkommenden

Verarbeitungsschritten untersucht. So wurden das Präkursorpulver, eine Präkursorschicht auf dem Materialband, die Schicht nach dem Thermosublimationsdruck und das durch die Nachbehandlung hergestellte Metalloxid betrachtet. Als Analysemethoden kamen die thermogravimetrische Analyse mit an den Thermosublimationsdruck angepassten Versuchsbedingungen und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, unterstützt durch die Röntgendiffraktometrie und die Infrarotspektroskopie zum Einsatz. Damit konnte der Zersetzungsvorgang am Beispiel des Präkursors Zink-Acetylacetonat aufgeklärt werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich der Präkursor durch die Wärmeeinwirkung im Druckprozess bei der Übertragung teilweise zersetzt. Anschließend wurde mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf diese Zersetzung untersucht und anhand der maximalen Temperatur, die der Präkursor beim Druckvorgang erfährt, beschrieben. Es zeigt sich, dass in den meisten Fällen zu kleinen Linienbreiten führende Prozessparameter eine höhere Zersetzung verursachen, da hier die höchste Temperatur an der Oberfläche des Trägers erreicht wird.

Die prinzipielle Übertragbarkeit der Ergebnisse dieser Arbeit auf andere Thermodrucker wird dadurch gezeigt, dass in den Vorversuchen und den eigentlichen Druckversuchen mit dem gleichen Präkursor, aber deutlich unterschiedlichen Druckköpfen vergleichbare Halbleiterschichten aus ZnO hergestellt werden konnten.

Die Übertragbarkeit auf andere Präkursoren wird durch die erfolgreiche Verwendung von verschiedenen Präkursoren bei der Herstellung der elektrisch funktionalen Schichten gezeigt. Bei der Betrachtung der Vorgänge im Thermosublimationsdruck kamen auch Präkursoren mit anderen Metallen sowie anderen Liganden zum Einsatz. Die dabei erzielten Ergebnisse können mit der gleichen Herangehensweise beschrieben werden.

Damit wird in der vorliegenden Arbeit erstmalig die Herstellung von Metalloxidschichten aus metallorganischen Präkursoren mit Hilfe des Thermosublimationsdrucks gezeigt. Aus verschiedenen Präkursoren können verschiedene Schichten mit einer hohen elektrischen Leistungsfähigkeit realisiert werden. Zusätzlich wird der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die gedruckte Geometrie und die Zersetzung des Präkursors während des Thermosublimationsdrucks untersucht. Parallel zu dieser Arbeit und beruhend auf ihren Ergebnissen erfolgte auch die Anmeldung zum Patent.

Der in dieser Arbeit aufgebaute Prozess zur Herstellung von Schichten aus Metalloxiden bietet einige Möglichkeiten zur Optimierung.

So kann vor allem über die Auswahl der Präkursoren und deren Sublimations- und Zersetzungseigenschaften die zum Drucken wie auch zur Umwandlung zum Metalloxid nötige Energie reduziert werden. Eine niedrigere Sublimationsenthalpie ist vor allem bezüglich der Gleichmäßigkeit der gedruckten Schichten von Vorteil, da die Wärmeeinwirkung auf den Träger verringert wird. Für die Herstellung von gemischten Metalloxiden sollten Präkursoren mit ähnlichen Sublimationseigenschaften gefunden werden. Um den Präkursor zum Metalloxid zu zersetzen könnten andere Methoden, wie energiereiche Strahlung mit einer an den Präkursor angepassten Wellenlänge bessere Ergebnisse zu erzielen. Dann könnte der Ligand vom Metall abgetrennt werden, ohne eine Sublimation auszulösen.

Ein idealer metallorganischer Präkursor für den Thermosublimationsdruck weist eine Zersetzung in zwei Stufen auf. Die erste Zersetzung zu einem Zwischenprodukt wird durch die Wärmeeinwirkung im Druckprozess ausgelöst. Damit wird weiterhin ein metallorganischer Präkursor mit einer guten Haftung auf dem Substrat abgeschieden, der aber idealerweise nicht mehr sublimierbar ist. Dadurch kann der beobachtete Materialverlust bei der Nachbehandlung der gedruckten Schicht verhindert und der Prozess deutlich effektiver werden. Auch kann die zur Nachbehandlung nötige Energie reduziert oder eine Nutzung anderer Energiequellen möglich werden. Dann könnten auch temperaturempfindliche Substrate wie Folien genutzt werden. Dadurch werden flexible und günstigere Produkte herstellbar, was im Allgemeinen eines der großen Ziele der gedruckten Elektronik darstellt.

Keine der im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Präkursoren bieten die erforderlichen Eigenschaften, um die bis hier aufgezeigten Verbesserungsmöglichkeiten umsetzen zu können. Daher sollte in die Entwicklung eines speziellen Präkursors für den Thermosublimationsdruck investiert werden, um die bisher aufgelisteten Anforderungen zu erfüllen.

Mit verbesserten Druckköpfen sollten hier aufgrund der eingeschränkten Eigenschaften des Trägers keine entscheidenden Verbesserungen möglich sein. Lediglich der Einsatz eines Lasers als Energiequelle und einer speziellen Schicht zur Energieeinkopplung zwischen Träger und Präkursor ermöglichen deutlich höhere Temperaturen. Dadurch sollte eine stärkere Zersetzung bei der Übertragung möglich sein.

Es ergeben sich zudem verschiedene potentielle Anwendungsmöglichkeiten der in dieser Arbeit gezeigten Methode. Der Thermosublimationsdruck erlaubt nicht nur eine laterale Strukturierung, sondern auch lokal unterschiedliche Schichtdicken. Dadurch können, wenn unterschiedliche Abmessungen lateral nicht möglich oder erwünscht sind, durch Schichtdickenvariation unterschiedliche elektrische Eigenschaften, wie andere Widerstände

oder Kapazitäten, erzeugt werden. Mit verschiedenen, existierenden Präkursoren sollten Schichten für eine Vielzahl weiterer Anwendungen herstellbar sein. So können Metalloxidschichten auch als Ferroelektrika, Ferrite, Supraleiter oder aufgrund ihrer optischen oder mechanischen Eigenschaften eingesetzt werden. Es ist zudem denkbar, mit anderen sublimierbaren Präkursoren Schichten aus anderen Materialien, wie Metallen, Carbiden, Nitriden oder Boriden herzustellen. So sind mit den Alkylamiden Metallnitride wie Titannitrid und mit den Alkylen Halbleitermaterialien wie Galliumarsenid herstellbar und es existieren auch Präkursoren für die vielseitig einsetzbaren Perowskite.

Der Thermosublimationsdruck von metallorganischen Präkursoren bietet somit verschiedene Möglichkeiten zur Optimierung und Erweiterung und die Methode ist auch auf andere Anwendungen und Materialien übertragbar.

8. Literaturverzeichnis und eigene Veröffentlichungen

8.1 Literaturverzeichnis

- [Afara 2012] Afara, I., *Maßnahmen zur Erhöhung der Lichteinheit eines mit sublimierbaren Druckfarben bedruckten Polyestersubstrates*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [Agilent 2008] Agilent, *Agilent B1500A Semiconductor Device Analyzer User's Guide*. 2008, Santa Clara, CA, USA: Agilent Technologies, Inc.
- [Agilent 2011] Agilent, *Agilent 3458A Multimeter Data Sheet*. 2011, USA: Agilent Technologies, Inc.
- [Ahn 2010] Ahn, C.H., Anczykowski, B., Ashurst, W.R., Atashbar, M.Z., et al., *Springer Handbook of Nanotechnology*. 3rd revised and extended edition ed, Hrsg. B. Bhushan. 2010, Springer: Heidelberg; Dordrecht; London; New York.
- [Alexandrov 2009] Alexandrov, S.E., Allendorf, M.D., Aspinall, H.C., Besmann, T.M., et al., *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, Hrsg. A.C. Jones und M.L. Hitchman. 2009, Royal Society of Chemistry: Cambridge.
- [Allegro 2014] Allegro, *A4988 - DMOS Microstepping Driver - Datasheet*. 2014, Worcester, Massachusetts, USA: Allegro MicroSystems, LLC.
- [Arii 2003] Arii, T. und Kishi, A., *The effect of humidity on thermal process of zinc acetate*. *Thermochimica Acta*, 2003. **400**(1–2): S. 175-185.
- [Arii 2006] Arii, T. und Kishi, A., *Humidity controlled thermal analysis*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006. **83**(1): S. 253-260.
- [Banger 2011] Banger, K.K., Yamashita, Y., Mori, K., Peterson, R.L., et al., *Low-temperature, high-performance solution-processed metal oxide thin-film transistors formed by a 'sol-gel on chip' process*. *Nature materials*, 2011. **10**(1): S. 45-50.
- [Beier 2000] Beier, W., Brües, S., Dalton, K., Dolezalek, F., et al., *Handbuch der Printmedien: Technologien und Produktionsverfahren*, Hrsg. H. Kipphan. 2000, Springer: Berlin u.a.
- [Bel Hadj Tahar 1998] Bel Hadj Tahar, R., Ban, T., Ohya, Y., und Takahashi, Y., *Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties*. *Journal of Applied Physics*, 1998. **83**(5): S. 2631-2645.

- [Berger 2005] Berger, L.I., Covington, A.K., Fischer, K., Fontaine, J.-C., et al., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. 85. ed, Hrsg. D.R. Lide. 2005, CRC press: Boca Raton, FL.
- [Biesinger 2010] Biesinger, M.C., Lau, L.W.M., Gerson, A.R., und Smart, R.S.C., *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn*. Applied Surface Science, 2010. **257**(3): S. 887-898.
- [Binnemans 2005] Binnemans, K., *Rare-earth beta-diketonates*, in *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Hrsg. K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bünzli, und V.K. Pecharsky. 2005, Elsevier B.V. S. 107-272.
- [Blanchet 2003] Blanchet, G.B., Loo, Y.-L., Rogers, J.A., Gao, F., et al., *Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(3): S. 463-465.
- [Bloor 2011] Bloor, L.G., Carmalt, C.J., und Pugh, D., *Single-source precursors to gallium and indium oxide thin films*. Coordination Chemistry Reviews, 2011. **255**(11): S. 1293-1318.
- [Boesen 1968] Boesen, G.F. und Jacobs, J.E., *ZnO Field-Effect Transistor*. Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1968. **56**(11): S. 2094 - 2095.
- [Bohandy 1986] Bohandy, J., Kim, B.F., und Adrian, F.J., *Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser*. Journal of Applied Physics, 1986. **60**(4): S. 1538-1539.
- [Bornemann 2011] Bornemann, N., Sauer, H.M., und Dörsam, E., *Gravure Printed Ultrathin Layers of Small-Molecule Semiconductors on Glass*. Journal of Imaging Science and Technology, 2011. **55**(4): S. 8.
- [Bornemann 2014] Bornemann, N., *Characterization and Investigation of Large-Area, Ultra-Thin Gravure Printed Layers*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [Borosan 2005] Borosan, M., Tutt, L., Nguyen, K., Preuss, D., et al., *Non-Contact OLED Color Patterning by Radiation-Induced Sublimation Transfer (RIST)*. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2005. **36**(1): S. 972-975.
- [Boudinet 2010] Boudinet, D., Benwadih, M., Qi, Y., Altazin, S., et al., *Modification of gold source and drain electrodes by self-assembled monolayer in staggered n-and p-channel organic thin film transistors*. Organic Electronics, 2010. **11**(2): S. 227-237.
- [Bougeard 1995] Bougeard, D., Buback, M., Cao, A., Gerwert, K., et al., *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, Hrsg. B. Schrader. 1995, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo.

- [Bradbury 1995] Bradbury, R., *Dyes for dye diffusion thermal transfer (D2T2) printing*, in *Modern Colorants: Synthesis and Structure*, Hrsg. A.T. Peters und H.S. Freeman. 1995, Springer Science+Business Media, LLC: New York.
- [Bradbury 1996] Bradbury, R. und Shawcross, A.P., *Dye diffusion thermal transfer printing*. Imperial Chemical Industries PLC. U.S. Patent: 338,578, 21.05.1996.
- [Bradbury 2000] Bradbury, R., *Thermal Transfer Printing*, in *Colorants for Non-Textile Applications*, Hrsg. H.S. Freeman und A.T. Peters. 2000, Elsevier Science B.V.: Amsterdam.
- [Bruker 2006] Bruker, *Tensor Series Brochure*. 2006, USA: Bruker Optics Inc.
- [Bruker 2013] Bruker, *HYPERION Series Brochure*. 2013, Billerica, MA, USA: Bruker Optics Inc.
- [Bruker 2014] Bruker, *VERTEX 70 Brochure*. 2014, Billerica, MA, USA: Bruker Optics Inc.
- [Bubel 2010] Bubel, C., *Synthese eines neuartigen Precursorsystems und dessen Applikation zu Herstellung von Indium-Zinnoxid-Schichten*. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2010.
- [Bundesmann 2008] Bundesmann, C., Ellmer, K., Fay, S., Hüpkes, J., et al., *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Springer Series in Materials Science, Hrsg. K. Ellmer, A. Klein, und B. Rech. 2008, Springer: Berlin Heidelberg New York.
- [Cammenga 1995] Cammenga, H.K. und Epple, M., *Grundlagen der Thermischen Analysetechniken und ihre Anwendungen in der präparativen Chemie*. Angewandte Chemie, 1995. **107**(11): S. 1284-1301.
- [Chen 2001a] Chen, D., *Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001a. **68**(3-4): S. 313-336.
- [Chen 2001b] Chen, Y.-M. und Shie, J.-S., *Feasibility study on a contact-less direct thermal printing with electrothermal SPICE simulation*. Sensors and Actuators A: Physical, 2001b. **88**(2): S. 93-103.
- [Chickos 2002] Chickos, J.S. und Acree, W.E.J., *Enthalpies of sublimation of organic and organometallic compounds. 1910-2001*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2002. **31**(2): S. 537-698.
- [Chin 2008] Chin, B.-D., Suh, M.-C., Kim, M.-H., und Kim, H.-D., *Full-color organic light emitting display having red, green, blue, cyan, magenta, and yellow color modulation layers*. Samsung SDI Co., Ltd. U.S. Patent: 11/251 866, 20.05.2008.

- [Choi 2010] Choi, Y., Kim, G.H., Jeong, W.H., Kim, H.J., et al., *Characteristics of gravure printed InGaZnO thin films as an active channel layer in thin film transistors*. Thin Solid Films, 2010. **518**(22): S. 6249-6252.
- [Choy 1987] Choy, C.L., Leung, W.P., und Ng, Y.K., *Thermal diffusivity of polymer films by the flash radiometry method*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1987. **25**(9): S. 1779-1799.
- [Chrisey 2000] Chrisey, D.B., Pique, A., Modi, R., Wu, H.D., et al., *Direct writing of conformal mesoscopic electronic devices by MAPLE DW*. Applied Surface Science, 2000. **168**(1-4): S. 345-352.
- [Citizen 1995] Citizen, *Product specifications EPL1601T2*. 1995: CITIZEN SYSTEMS JAPAN CO., LTD.
- [Dasgupta 2011] Dasgupta, S., Kruk, R., Mechau, N., und Hahn, H., *Inkjet Printed, High Mobility Inorganic-Oxide Field Effect Transistors Processed at Room Temperature*. ACS nano, 2011. **5**(12): S. 9628-9638.
- [Dehuff 2005] Dehuff, N.L., Kettenring, E.S., Hong, D., Chiang, H.Q., et al., *Transparent thin-film transistors with zinc indium oxide channel layer*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(6).
- [Dilfer 2011] Dilfer, S., Häming, M., Issanin, A., Hoffmann, R.C., et al., *Projektmeeting: Inorganic Printed Electronics @ Merck-TUD-Lab*. 2011, Merck KGaA: Darmstadt.
- [Dilfer 2014] Dilfer, S., Hoffmann, R.C., und Dörsam, E., *Characteristics of flexographic printed indium-zinc-oxide thin films as an active semiconductor layer in thin film field-effect transistors*. Applied Surface Science, 2014. **320**: S. 634-642.
- [DIN 2001] Deutsches Institut für Normung, *DIN 55943:2001-10: Farbmittel - Einteilung nach koloristischen und chemischen Gesichtspunkten*. 2001.
- [Dörsam 2013] Dörsam, E., *Digitale Drucktechnologie*. Vorlesung: Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [Dupin 2000] Dupin, J.-C., Gonbeau, D., Vinatier, P., und Levasseur, A., *Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000. **2**(6): S. 1319-1324.
- [DuPont 2000] DuPont, *Summary of Properties for Kapton Polyimide Films*. 2000: DuPont de Nemours.
- [DuPont 2006] DuPont, *Technical Data Sheet DuPont Kapton HPP-ST*. 2006: DuPont de Nemours.
- [DuPont 2011] DuPont, *Technical Data Sheet DuPont Kapton HN*. 2011: DuPont de Nemours.

- [DuPont 2014a] DuPont, *Datasheet Mylar SI*. 2014a: DuPont Teijin Films.
- [DuPont 2014b] DuPont, *Technical Data Sheet DuPont Kapton MT*. 2014b: DuPont de Nemours.
- [ERICHSEN 2007] ERICHSEN, *Filmziehgeräte*. 2007, Hemer, Deutschland: ERICHSEN GmbH & Co. KG.
- [Fahlman 2000] Fahlman, B.D. und Barron, A.R., *Substituent effects on the volatility of metal beta-diketonates*. Advanced Materials for Optics and Electronics, 2000. **10**: S. 223-232.
- [Famengo 2009] Famengo, A., Anantharaman, S., Ischia, G., Causin, V., et al., *Facile and Reproducible Synthesis of Nanostructured Colloidal ZnO Nanoparticles from Zinc Acetylacetonate: Effect of Experimental Parameters and Mechanistic Investigations*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2009. **2009**(33): S. 5017-5028.
- [Fauteux 2007] Fauteux, C., Longtin, R., Pegna, J., und Therriault, D., *Fast Synthesis of ZnO Nanostructures by Laser-Induced Decomposition of Zinc Acetylacetonate*. Inorganic chemistry, 2007. **46**(26): S. 11036-11047.
- [Forrest 2004] Forrest, S.R., *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. Nature, 2004. **428**(6986): S. 911-918.
- [Fortunato 2007] Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H., und Paine, D.C., *Transparent conducting oxides for photovoltaics*. Mrs Bulletin, 2007. **32**(03): S. 242-247.
- [Fortunato 2012] Fortunato, E., Barquinha, P., und Martins, R., *Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances*. Advanced Materials, 2012. **24**(22): S. 2945-2986.
- [Frank 2003] Frank, H., *Influence of humidity on the permittivity and conductivity of thin zirconium alloy oxide films*. Journal of Nuclear Materials, 2003. **321**(1): S. 115-117.
- [Fraunhofer-IPMS 2014] Fraunhofer-IPMS, *End-of-Line Test Substrates for Customized Organic Semiconductors*. 2014: Fraunhofer Institute for Photonic Microsystems, Dresden.
- [Gallagher 1993] Gallagher, D., Scanlan, F., Houriet, R., Mathieu, H.J., et al., *Indium-tin oxide thin films by metal-organic decomposition*. Journal of Materials Research, 1993. **8**(12): S. 3135-3144.
- [Gossen 2014] Gossen, *KONSTANTER Serien SLP Datenblatt*. 2014, Nürnberg: GOSSEN METRAWATT GMC-I Messtechnik GmbH.
- [Gould 2007] Gould, R., *Thin Films*, in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Hrsg. S. Kasap und P. Capper. 2007, Springer: NewYork. S. 659-716.

- [Gregory 1991] Gregory, P., *Thermography*, in *High-Technology Applications of Organic Colorants*. 1991, Plenum Press: New York.
- [Gregory 2003] Gregory, P., *Functional Dyes*, in *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Hrsg. K. Hunger. 2003, Wiley-VCH: Weinheim.
- [Gremlich 2000] Gremlich, H.-U., *Infrared and Raman Spectroscopy*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH.
- [Haeming 2014] Haeming, M., Issanin, A., Walker, D., Von Seggern, H., et al., *Interrelation between Chemical, Electronic, and Charge Transport Properties of Solution-Processed Indium-Zinc-Oxide Semiconductor Thin Films*. Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**: S. 12826–12836.
- [Hann 1993] Hann, R.A., *Dye Diffusion Thermal Transfer (D2T2) Printing*, in *Chemical Technology in Printing and Imaging Systems*, Hrsg. J.A.G. Drake. 1993, The Royal Society of Chemistry: Cambridge.
- [Harsha 2006] Harsha, K.S.S., *Principles of physical vapor deposition of thin films*. 2006, Elsevier: Amsterdam, Boston, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo.
- [Hårsta 1999] Hårsta, A., *Precursor Selection in Halide CVD of Oxides*. Chemical Vapor Deposition, 1999. **5**(4): S. 191-193.
- [Hennig 2012] Hennig, G., Baldermann, T., Nussbaum, C., Rossier, M., et al., *Lasersonic LIFT Process for Large Area Digital Printing*. Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 2012. **7**(3): S. 289-305.
- [Hernandez-Sosa 2013] Hernandez-Sosa, G., Bornemann, N., Ringle, I., Agari, M., et al., *Rheological and Drying Considerations for Uniformly Gravure-Printed Layers: Towards Large-Area Flexible Organic Light-Emitting Diodes*. Advanced Functional Materials, 2013. **23**(25): S. 3164-3171.
- [Hertel 2010] Hertel, I.W. und Schulz, C.-P., *Atome, Moleküle und optische Physik 2: Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik*. 2010, Springer: Heidelberg Dordrecht London New York.
- [Hill 1993] Hill, J.O. und Murray, J.P., *The Sublimation Enthalpies of Metal Complexes of Pentane-2, 4-Dione and Related Ligands - An Assessment Review*. Reviews in Inorganic Chemistry, 1993. **13**(2): S. 125-156.
- [Hitachi 2011] Hitachi, *Ultra-high Resolution Scanning Electron Microscope SU8000 Series Brochure*. 2011, Tokyo, Japan: Hitachi High-Technologies Corporation.
- [Hoffmann 2013] Hoffmann, R.C., Kaloumenos, M., Heinschke, S., Erdem, E., et al., *Molecular precursor derived and solution processed indium-zinc oxide as a semiconductor in a field-effect transistor device. Towards an improved understanding*

- of semiconductor film composition*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(14): S. 2577-2584.
- [Hon 2008] Hon, K.K.B., Li, L., und Hutchings, I.M., *Direct writing technology—Advances and developments*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2008. **57**(2): S. 601-620.
- [Hönle 2013] Hönle, *UVACUBE 2000*. 2013, München: Dr. Hönle AG UV Technology.
- [Horowitz 2004] Horowitz, G., *Organic thin film transistors: From theory to real devices*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(7): S. 1946-1962.
- [Hubert-Pfalzgraf 1992] Hubert-Pfalzgraf, L., *Metal alkoxides and β -diketonates as precursors for oxide and non-oxide thin films*. Applied Organometallic Chemistry, 1992. **6**(8): S. 627-643.
- [Hussien 1991] Hussien, G.A.M., *Characterisation of the thermal genesis course of zinc oxide from zinc acetoacetate dihydrate*. Thermochimica Acta, 1991. **186**(2): S. 187-197.
- [IGT 2002] IGT, *IGT F1 Printability tester for flexo and gravure inks*. 2002: IGT Testing Systems.
- [Ismail 1991] Ismail, H.M., *A thermoanalytic study of metal acetylacetonates*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 1991. **21**(3): S. 315-326.
- [Jasim 1985] Jasim, F. und Hamid, I., *Thermoanalysis and catalytic study of transition metals acetylacetonates*. Thermochimica Acta, 1985. **93**: S. 65-68.
- [Jensen 2000] Jensen, J.R., Johannessen, T., Wedel, S., und Livbjerg, H., *Preparation of ZnO–Al₂O₃ Particles in a Premixed Flame*. Journal of Nanoparticle Research, 2000. **2**(4): S. 363-373.
- [Jeong 2011] Jeong, J.K., *The Status and Perspectives of Metal Oxide Thin-Film Transistors for Active Matrix Flexible Displays*. Semiconductor Science and Technology, 2011. **26**(3): S. 10.
- [Kamiya 2010] Kamiya, T., Nomura, K., und Hosono, H., *Present status of amorphous In–Ga–Zn–O thin-film transistors*. Science and Technology of Advanced Materials, 2010. **11**(4): S. 23.
- [Kasper 2002] Kasper, K.B., *Thermal Imaging Materials*, in *Handbook of imaging materials*, Hrsg. A.S. Diamond und D.S. Weiss. 2002, Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel.
- [Keil 2013] Keil, H.-P., *Modellierung nasschemisch hergestellter anorganischer Zinkoxid-Dünnschichttransistoren*. Dissertation, Technischen Universität Darmstadt, 2013.

- [Kelley 2004] Kelley, T.W., Baude, P.F., Gerlach, C., Ender, D.E., et al., *Recent progress in organic electronics: Materials, devices, and processes*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(23): S. 4413-4422.
- [Kelly 2000] Kelly, P.J. und Arnell, R.D., *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum, 2000. **56**(3): S. 159-172.
- [Kim 2012] Kim, D.J., Kim, D.L., Rim, Y.S., Kim, C.H., et al., *Improved Electrical Performance of an Oxide Thin-Film Transistor Having Multistacked Active Layers Using a Solution Process*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(8): S. 4001-4005.
- [Kim 1995] Kim, J.S., Marzouk, H.A., und Reucroft, P.J., *Deposition and structural characterization of ZrO₂ and yttria-stabilized ZrO₂ films by chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 1995. **254**(1): S. 33-38.
- [Kim 2011] Kim, S.J., Yoon, D.H., Rim, Y.S., und Kim, H.J., *Low-temperature solution-processed ZrO₂ gate insulators for thin-film transistors using high-pressure annealing*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2011. **14**(11): S. E35-E37.
- [Kim 2014] Kim, S.J., Yoon, S., und Kim, H.J., *Review of solution-processed oxide thin-film transistors*. Japanese Journal of Applied Physics, 2014. **53**(2S): S. 10.
- [Klein 2013] Klein, A., *Transparent conducting oxides: Electronic structure–property relationship from photoelectron spectroscopy with in situ sample preparation*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. **96**(2): S. 331-345.
- [Kölpin 2013] Kölpin, N., Wegener, M., Teuber, E., Polster, S., et al., *Conceptional design of nano-particulate ITO inks for inkjet printing of electron devices*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(4): S. 1623-1631.
- [König 2005] König, M. und Bock, K., *System zur Fertigung von elektrischen und integrierten Schaltkreisen*. Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München. E. Patentamt: 02806025.9, 15.09.2004.
- [KYOCERA 2005] KYOCERA, *Thermal Printhead Specification Model No. KEE-57-12GAN2-MH*. 2005, Kyoto, Japan.
- [KYOCERA 2014a] KYOCERA, *Thermal Printhead Brochure*. 2014a: KYOCERA Corporation.
- [KYOCERA 2014b] KYOCERA. *Thermal Printheads - Technology Information*. 2014b [Zugriff am 03.07.2014]; Adresse: <http://global.kyocera.com/prdct/printing-devices/thermal-printheads/tec/index.html>.
- [Lee 1999] Lee, B.H., Kang, L., Qi, W.-J., Nieh, R., et al. *Ultrathin hafnium oxide with low leakage and excellent reliability for alternative gate dielectric application*. in *International Electron Devices Meeting (IEDM)*. 1999. IEEE.

- [Leica 2013] Leica, *Leica DM4000–6000 Technical Brochure*. 2013, Wetzlar: Leica Microsystems CMS GmbH.
- [Liston 1993] Liston, E.M., Martinu, L., und Wertheimer, M.R., *Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1993. **7**(10): S. 1091-1127.
- [Lubinsky 1989] Lubinsky, A.R. *Thermal Dye Transfer Printing Uniformity Corrections*. in *Hard Copy Output*. 1989. Los Angeles, CA, USA.
- [Ma 2007] Ma, C.Y., Lapostolle, F., Briois, P., und Zhang, Q.Y., *Effect of O₂ gas partial pressure on structures and dielectric characteristics of rf sputtered ZrO₂ thin films*. Applied surface science, 2007. **253**(21): S. 8718-8724.
- [Majumder 2003] Majumder, S.B., Jain, M., Dobal, P.S., und Katiyar, R.S., *Investigations on solution derived aluminium doped zinc oxide thin films*. Materials Science and Engineering: B, 2003. **103**(1): S. 16-25.
- [Maruyama 1991] Maruyama, T. und Fukui, K., *Indium-tin oxide thin films prepared by chemical vapor deposition*. Journal of applied physics, 1991. **70**(7): S. 3848-3851.
- [Maury 1996] Maury, F., *Trends in Precursor Selection for MOCVD*. Chemical Vapor Deposition, 1996. **2**(3): S. 113-116.
- [Meschede 2010] Meschede, D., *Gerthsen Physik*, Hrsg. D. Meschede. Vol. 24., überarbeitete Auflage. 2010, Springer: Heidelberg; Dordrecht; London; NewYork.
- [Mettler-Toledo 2007] Mettler-Toledo, *TGA/DSC 1 Broschüre*. 2007, Schwerzenbach, Schweiz: Mettler-Toledo AG, Analytical.
- [Miles 2003] Miles, L.W.C., Berry, C., Dawson, T.L., Ferguson, J.G., et al., *Textile Printing*. Revised second edition ed, Hrsg. L.W.C. Miles. 2003, Society of Dyers and Colourists: Bradford.
- [Minami 2008] Minami, T., *Present status of transparent conducting oxide thin-film development for indium-tin-oxide (ITO) substitutes*. Thin Solid Films, 2008. **516**(17): S. 5822-5828.
- [MITSUBISHI 2012] MITSUBISHI, *Datasheet Hostaphan TT*. 2012: MITSUBISHI POLYESTER FILM GmbH.
- [Morikawa 2009] Morikawa, J. und Hashimoto, T., *Thermal diffusivity of aromatic polyimide thin films by temperature wave analysis*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(11): S. 113506.
- [Moulder 1995] Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., und Bomden, K.D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard*

- Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Hrsg. J. Chastain und R.C.J. King. 1995, Physical Electronics, Inc.: Eden Prairie, Minnesota, USA.
- [NI 2005] NI, *NI 6533/6534 Specifications*. 2005: National Instruments Corporation.
- [Nomura 2003] Nomura, K., Ohta, H., Ueda, K., Kamiya, T., et al., *Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor*. Science, 2003. **300**(5623): S. 1269-1272.
- [Ortiz-Conde 2002] Ortiz-Conde, A., Sánchez, F.J.G., Liou, J.J., Cerdeira, A., et al., *A review of recent MOSFET threshold voltage extraction methods*. Microelectronics Reliability, 2002. **42**(4): S. 583-596.
- [Pakbaz 2003] Pakbaz, H. und Pichler, K., *Fabrication of organic light emitting diode using selective printing of conducting polymer layers*. Osram Opto Semiconductors GmbH. U.S. Patent: 09/955,867, 27.05.2003.
- [PANalytical 2013] PANalytical, *X'PERT3 Powder Diffraktometer*. 2013, Almelo, Netherlands: PANalytical B.V.
- [Park 2013a] Park, J.H., Kim, K., Yoo, Y.B., Park, S.Y., et al., *Water adsorption effects of nitrate ion coordinated Al₂O₃ dielectric for high performance metal-oxide thin-film transistor*. Journal of Materials Chemistry C, 2013a. **1**(43): S. 7166-7174.
- [Park 2013b] Park, J.H., Yoo, Y.B., Lee, K.H., Jang, W.S., et al., *Low-Temperature, High-Performance Solution-Processed Thin-Film Transistors with Peroxo-Zirconium Oxide Dielectric*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013b. **5**(2): S. 410-417.
- [Park 2012] Park, J.S., Maeng, W.-J., Kim, H.-S., und Park, J.-S., *Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices*. Thin Solid Films, 2012. **520**(6): S. 1679-1693.
- [Patil 1999] Patil, P.S., *Versatility of chemical spray pyrolysis technique*. Materials Chemistry and Physics, 1999. **59**(3): S. 185-198.
- [Pennington 1985] Pennington, K.S. und Crooks, W., *Resistive ribbon thermal transfer printing: A historical review and introduction to a new printing technology*. IBM journal of research and development, 1985. **29**(5): S. 449-458.
- [Pflughoefft 2013] Pflughoefft, M., *Sicherheits- und/oder Werdokument mit einem Typ II Halbleiterkontakt System*. Bundesdruckerei GmbH. E. Patentamt: 07801331.5, 24.04.2013.
- [PGO 2015] PGO, *1737 F Aluminiumsilicatglas*. 2015: Präzisions Glas & Optik GmbH.
- [Phani 2007] Phani, A.R., Passacantando, M., und Santucci, S., *Synthesis and characterization of hafnium oxide and hafnium aluminate ultra-thin films by a sol-gel*

- spin coating process for microelectronic applications*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. **353**(5): S. 663-669.
- [Piqué 1999] Piqué, A., Chrisey, D.B., Auyeung, R.C.Y., Fitz-Gerald, J., et al., *A novel laser transfer process for direct writing of electronic and sensor materials*. Applied Physics A, 1999. **69**(1): S. S279-S284.
- [Piqué 2013] Piqué, A., Kim, H., Auyeung, R.C.Y., und Smith, A.T., *Laser Forward Transfer of Functional Materials for Digital Fabrication of Microelectronics*. Journal of Imaging Science and Technology, 2013. **57**(4): S. 8.
- [Poston 1989] Poston, S. und Reisman, A., *Density Determination of Silver Neodecanoate, Tungsten Hexacarbonyl, and a Series of Metal Acetylacetonates and Hexafluoroacetylacetonates*. Journal of Electronic Materials, 1989. **18**(1): S. 79-84.
- [Poulard 2007] Poulard, C. und Damman, P., *Control of spreading and drying of a polymer solution from Marangoni flows*. Europhysics Letters, 2007. **80**(6): S. 5.
- [Puetz 2008] Puetz, J. und Aegerter, M.A., *Direct gravure printing of indium tin oxide nanoparticle patterns on polymer foils*. Thin Solid Films, 2008. **516**(14): S. 4495-4501.
- [Raghu 2003] Raghu, P., Rana, N., Yim, C., Shero, E., et al., *Adsorption of moisture and organic contaminants on hafnium oxide, zirconium oxide, and silicon oxide gate dielectrics*. Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**(10): S. F186-F193.
- [Rashidi 2013] Rashidi, N., Kuznetsov, V.L., Dilworth, J.R., Pepper, M., et al., *Highly conducting and optically transparent Si-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(42): S. 6960-6969.
- [Reese 2004] Reese, C., Roberts, M., Ling, M.-m., und Bao, Z., *Organic thin film transistors*. Materials today, 2004. **7**(9): S. 20-27.
- [Sanders 1985] Sanders, D.J., *Heat conduction in thermal transfer printing*. Canadian journal of chemistry, 1985. **63**(1): S. 184-188.
- [Saqib 2002] Saqib, S.S. und Vetterling, W.T. *Model-Based Thermal History Control*. in *NIP & Digital Fabrication Conference*. 2002. Society for Imaging Science and Technology.
- [Schneider 2010] Schneider, J.r.J., Hoffmann, R.C., Engstler, J.r., Klyszcz, A., et al., *Synthesis, Characterization, Defect Chemistry, and FET Properties of Microwave-Derived Nanoscaled Zinc Oxide*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(7): S. 2203-2212.
- [Schroder 2006] Schroder, D.K., *Semiconductor material and device characterization*. 3. ed. 2006, John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, USA.
- [Sensofar 2009] Sensofar, *Brochure Plu Neox*. 2009, Terrassa, Spain: Sensofar-Tech.

- [Shtein 2004] Shtein, M., Peumans, P., Benziger, J.B., und Forrest, S.R., *Direct, Mask- and Solvent-Free Printing of Molecular Organic Semiconductors*. Advanced Materials, 2004. **16**(18): S. 1615-1620.
- [Siddiqui 2009] Siddiqui, R.A., *Experimental Investigation Of Thermodynamic Properties Of Organometallic Compounds*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2009.
- [Sigma-Aldrich 2015] Sigma-Aldrich, *Product Specification Zinc Acetylacetonate Hydrate Powder, Batch Number: MKBN5963V*. 2015: Sigma-Aldrich Co. LLC.
- [Skoog 1996] Skoog, D.A. und Leary, J.J., *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen*. 1996, Springer-Verlag: Berlin u.a.
- [Solartron 2010] Solartron, *ModuLab-MTS Test System*. 2010: Solartron Analytical.
- [Son 2011] Son, H., Kim, J., Yang, J., Cho, D., et al., *Improvements in the device characteristics of IZO-based transparent thin-film transistors with co-sputtered HfO₂-Al₂O₃ gate dielectrics*. Current Applied Physics, 2011. **11**(4, Supplement): S. S135-S138.
- [Song 2002] Song, D., Widenborg, P., Chin, W., und Aberle, A.G., *Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002. **73**(1): S. 1-20.
- [Spiehl 2014] Spiehl, D., Häming, M., Dilfer, S., Dörsam, E., et al., *Verfahren zur Herstellung funktionaler Schichten*. Merck Patent GmbH, Technische Universität Darmstadt. Deutsches Patent- und Markenamt. DE 10 2014 003 599 A1, 17.03.2014.
- [Spiehl 2015] Spiehl, D., Häming, M., Sauer, H.M., Bonrad, K., et al., *Engineering of Flexo and Gravure Printed Indium-Zinc-Oxide Semiconductor Layers for High-Performance Thin Film Transistors*. IEEE Transactions on Electron Devices, 2015. **62**(9): S. 2871-2877.
- [Spieß 2009] Spieß, L., Teichert, G., Schwarzer, R., Behnken, H., et al., *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2009, Vieweg+Teubner: Wiesbaden.
- [Stahl 2009] Stahl, S., *Drucktechnologien für das Drucken funktionaler Strukturen*. Diplomarbeit, Technischen Universität Darmstadt, 2009.
- [Stahl 2013] Stahl, S., *Einfluss der Druckform und der Fluidviskosität auf die Schichtdicke von im Tiefdruck hergestellten Funktionsschichten und deren Charakterisierung*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [STOE 2014] STOE, *STOE STADI P Brochure* 2014, Darmstadt: STOE & Cie GmbH.

- [Strobel 1995] Strobel, M., Walzak, M.J., Hill, J.M., Lin, A., et al., *A comparison of gas-phase methods of modifying polymer surfaces*. Journal of adhesion science and technology, 1995. **9**(3): S. 365-383.
- [Sze 2007] Sze, S.M. und Ng, K.K., *Physics of Semiconductor Devices*. 2007, John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, USAg.
- [Takeda 1999] Takeda, S., Fukawa, M., Hayashi, Y., und Matsumoto, K., *Surface OH group governing adsorption properties of metal oxide films*. Thin Solid Films, 1999. **339**(1–2): S. 220-224.
- [Tang 1994] Tang, W. und Cameron, D.C., *Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process*. Thin Solid Films, 1994. **238**(1): S. 83-87.
- [Tao 2009] Tao, Q., Jursich, G., Majumder, P., Singh, M., et al., *Composition–Structure–Dielectric Property of Yttrium-Doped Hafnium Oxide Films Deposited by Atomic Layer Deposition*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2009. **12**(9): S. G50-G53.
- [Theopold 2014] Theopold, A., *Charakterisierung von Flexodruckformen hinsichtlich der Eignung für die gedruckte Elektronik*. Dissertation, Technischen Universität Darmstadt, 2014.
- [Therese 2000] Therese, G.H.A. und Kamath, P.V., *Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(5): S. 1195-1204.
- [Tiitta 1997] Tiitta, M. und Niinistö, L., *Volatile Metal β -Diketonates: ALE and CVD Precursors for Electroluminescent Device Thin Films*. Chemical Vapor Deposition, 1997. **3**(4): S. 167-182.
- [Tokunaga 1980] Tokunaga, Y. und Sugiyama, K., *Thermal Ink-Transfer Imaging*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1980. **27**(1): S. 218-222.
- [Tomonaga 2001] Tomonaga, H. und Morimoto, T., *Indium–tin oxide coatings via chemical solution deposition*. Thin Solid Films, 2001. **392**(2): S. 243-248.
- [Tone 2013] Tone, R., *Impedance Spectroscopy as a Tool for the Detection of Mixed Layers in Organic Devices*. Master thesis, University of Heidelberg, 2013.
- [Tsyganova 1996] Tsyganova, E.I. und Dyagileva, L.M., *The reactivity of metal β -diketonates in the thermal decomposition reaction*. Russian chemical reviews, 1996. **65**(4): S. 315.
- [UBE 2014] UBE, *Product Information UPILEX-S*. 2014: UBE Europe GmbH.
- [ULVAC-PHI 2007] ULVAC-PHI, *PHI 5000 VersaProbe: Product Performance Specification and Facilities Interface Specification*. 2007: ULVAC-PHI, Inc.

- [Utsunomiya 1971] Utsunomiya, K., *Gas chromatography of aluminum, gallium, and indium beta-diketone chelates*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1971. **44**: S. 2688-2693.
- [Uyhan 2008] Uyhan, R. und King-Hele, J.A., *Modelling of thermal printers*. Applied Mathematical Modelling, 2008. **32**(4): S. 405-416.
- [Van der Pauw 1958] Van der Pauw, L.J., *A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*. Philips technical review, 1958. **20**(8): S. 220-224.
- [Voigt 2012] Voigt, M.M., Mackenzie, R.C.I., King, S.P., Yau, C.P., et al., *Gravure printing inverted organic solar cells: the influence of ink properties on film quality and device performance*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **105**: S. 77-85.
- [Wager 2008] Wager, J.F., Keszler, D.A., und Presley, R.E., *Transparent Electronics*. 2008, Springer: New York.
- [Wahl 2000] Wahl, G., Davies, P.B., Bunshah, R.F., Joyce, B.A., et al., *Thin Films*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH: Weinheim.
- [Walker 2013] Walker, D.E., *Improving performance in metal oxide field-effect transistors*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [Webb 1991] Webb, P.W. und Hann, R.A., *Measurement of thermal transients in a thermal print head used for dye diffusion colour printing*. IEE Proceedings A (Science, Measurement and Technology), 1991. **138**(1): S. 98-100.
- [Wegener 2015] Wegener, M., Eckert, D., und Roosen, A., *Manufacture of sub- μm thin, particulate-based ITO layers by roller coating*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. **35**(8): S. 2321–2332.
- [Willmann 2012] Willmann, J., *Innovationen in der druckbaren Elektronik. Von der Idee zur Produktion. Eine technische und wirtschaftliche Analyse*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [Winkelmann 2003] Winkelmann, D., Lutz, M., Pai, D.M., Melnyk, A.R., et al., *Imaging Technology*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2003, Wiley-VCH: Weinheim.
- [Wu 2000] Wu, C.-c., Yang, C.-c., Chang, H.-h., Chen, C.-W., et al., *Finite-source dye-diffusion thermal transfer for doping and color integration of organic light-emitting devices*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(6): S. 794-796.
- [Wu 2011] Wu, J.M. und Chen, Y.-R., *Ultraviolet-Light-Assisted Formation of ZnO Nanowires in Ambient Air: Comparison of Photoresponsive and Photocatalytic Activities in Zinc Hydroxide*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(5): S. 2235-2243.

- [Yan 2012] Yan, H., Schuettfort, T., Kronemeijer, A.J., McNeill, C.R., et al., *Influence of dielectric-dependent interfacial widths on device performance in top-gate P(NDI2OD-T2) field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(9): S. 4.
- [Yu 2003] Yu, J.J., Fang, Q., Zhang, J.-Y., Wang, Z.M., et al., *Hafnium oxide layers derived by photo-assisted sol-gel processing*. Applied Surface Science, 2003. **208**: S. 676-681.
- [Zergioti 1998] Zergioti, I., Mailis, S., Vainos, N.A., Papakonstantinou, P., et al., *Microdeposition of metal and oxide structures using ultrashort laser pulses*. Applied Physics A, 1998. **66**(5): S. 579-582.
- [Zhang 2009] Zhang, Y., Liu, C., und Whalley, D. *Direct-write techniques for maskless production of microelectronics: A review of current state-of-the-art technologies*. in *Electronic Packaging Technology & High Density Packaging, 2009. ICEPT-HDP '09. International Conference on*. 2009.
- [Zhou 2004] Zhou, Y. und Kelly, P.J., *The properties of tin-doped indium oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets*. Thin Solid Films, 2004. **469–470**: S. 18-23.
- [ZYGO 2005] ZYGO, *NewView 6300 Specifications*. 2005, Middlefield, Connecticut, USA: ZYGO CORPORATION.

8.2 Eigene Veröffentlichungen

Artikel in Fachzeitschriften

- Spiehl, D., Pankalla, S., Glesner, M. und Dörsam, E., *Analysis of the Mobility of Printed Organic p-Channel Transistors Depending on the Transistor Geometry and Orientation*. Journal of Physics: Conference Series, 2012. **345**: S. 012013(5).
- Pankalla, S., Ganesan, R., Spiehl, D., Sauer, H.M., Dörsam, E. und Glesner, M., *Mass characterisation of organic transistors and Monte-Carlo circuit simulation*. Organic Electronics, 2013. **14**(2): S. 676-681.
- Pankalla, S., Spiehl, D., Sauer, H.M., Dörsam, E. und Glesner, M., *Improved contact resistivity and intra-die variation in organic thin film transistors*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(17): S. 173303(5).
- Spiehl, D., Häming, M., Sauer, H.M., Bonrad, K. und Dörsam, E., *Engineering of Flexo and Gravure Printed Indium-Zinc-Oxide Semiconductor Layers for High-Performance Thin Film Transistors*. IEEE Transactions on Electron Devices, 2015. **62**(9): S. 2871-2877.

Konferenz- und Tagungsbeiträge

- Hengen, S., Pankalla, S., Spiehl, D., Dörsam, E., Glesner, M. und Giehl, J., *A New Measurement Standard for Organic Thin Film Transistors*, in *1st Winter School of Organic Electronics*. 2010: Heidelberg, Germany.
- Urban, P., Desch, M., Happel, K. und Spiehl, D., *Recovering Camera Sensitivities using Target-based Reflectances Captured under multiple LED-Illuminations*, in *16th Workshop on Color Image Processing*. 2010: Ilmenau, Germany. S. 9-16.
- Dieringer, R., Becker, W., Spiehl, D. und Dörsam, E., *Experimental Analyses and Numerical Studies of Crack Formation in Functional Printed Structures*, in *Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPE-C)*. 2011: Frankfurt, Germany.
- Pankalla, S., Hengen, S., Spiehl, D., Dörsam, E., Giehl, J. und Glesner, M., *Threshold Voltage and Mobility Fluctuations of Printed Organic Transistors*, in *4th International Symposium on Flexible Organic Electronics (IS-FOE)*. 2011: Thessaloniki, Greece.
- Desch, M., Spiehl, D. und Dörsam, E., *Investigating forces while cutting a stack of sheets using a laboratory guillotine*, in *25th PTS Coating Symposium*. 2011: München, Germany.
- Spiehl, D., Pankalla, S., Glesner, M. und Dörsam, E., *Analysis of the mobility of printed organic p-channel transistors depending on the transistor geometry and orientation*, in *IVth International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researchers at Rusnanotech 2011*. 2011: Moscow, Russia.
- Pankalla, S., Spiehl, D., Dörsam, E. und Glesner, M., *Variation of electrical parameters of organic thin film transistors as a function of semiconductors layer thickness*, in *2nd Winter School of Organic Electronics*. 2012: Heidelberg, Germany.
- Sauer, H.M., Spiehl, D., Pankalla, S., und Dörsam, E., *Electrical Noise of printed OFETs and Layer Morphology*, in *Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPE-C)*. 2012: München, Germany. S. 357-360.
- Neumann, J., Desch, M., Spiehl, D. und Dörsam, E., *Measuring forces appearing while cutting a stack of sheets with the aim to improve post press processes*, in *39th International Research Conference of iarigai*. 2012: Ljubljana, Slovenia.
- Dieringer, R., Becker, W., Spiehl, D. und Dörsam, E., *An Experimentally Based Assessment of Crack Formation in Printed Electronic Structures Using a Hybrid Fracture Criterion*, in *Materials Science Engineering Conference (MSE)*. 2012: Darmstadt, Germany.
- Pankalla, S., Ganz, S., Spiehl, D., Dörsam, E. und Glesner, M., *Organic thin-film transistors for circuits in a foundry: process, charge transport phenomena and device library*, in *SPIE Optics&Photonics*. 2013: San Diego, California, United States. S. 88310C-1-88310C-22.

Spiehl, D., Thieme, R., Pacak, P., Bonrad, K. und Dörsam, E., *Gravure Printing of Indium-Gallium-Zinc-Oxide Semiconductor Thin Films from Molecular Precursor Solutions for Thin Film Transistors*, in *Materials Science Engineering Conference (MSE)*. 2014: Darmstadt, Germany.

Wegener, M., Spiehl, D., Mikschl, F., Liu, X. und Roosen, A., *Printing of Ultrathin Nanoparticulate Indium Tin Oxide Structures*, in *11th International Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies (CICMT)*. 2015: Dresden, Germany.

Wegener, M., Spiehl, D. und Roosen, A., *Flexography Printing of Nanoparticulate Indium Tin Oxide Structures*, in *14th International Conference of the European Ceramic Society*. 2015: Toledo, Spanien.

Patente

Spiehl, D., Häming, M., Dilfer, S., Dörsam, E., Hoffmann, R., Bonrad, K. und Kirsch, P., *Verfahren zur Herstellung funktionaler Schichten*. Merck Patent GmbH, Technische Universität Darmstadt. Deutsches Patent- und Markenamt, Veröffentlichungsnummer DE102014003599A1, 2014.

A. Anhang

A.1. Eingesetzte Präkursoren und deren TGA

Im Folgenden werden Angaben zu den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Präkursoren gemacht und die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse (TGA) unter Verwendung eines offenen Probenbeckers und trockener, technischer Luft als Spülgas gezeigt. Die Details zu den Versuchsbedingungen der TGA wurden in Kapitel 3.2.1 angegeben.

Aluminium-Acetylacetonat

- Aluminium-Acetylacetonat, kurz: $\text{Al}(\text{acac})_3$
- Formel: $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$
- Hersteller: Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Produktnummer: 208248
- CAS-Nr.: 13963-57-0
- Reinheit: 99 %

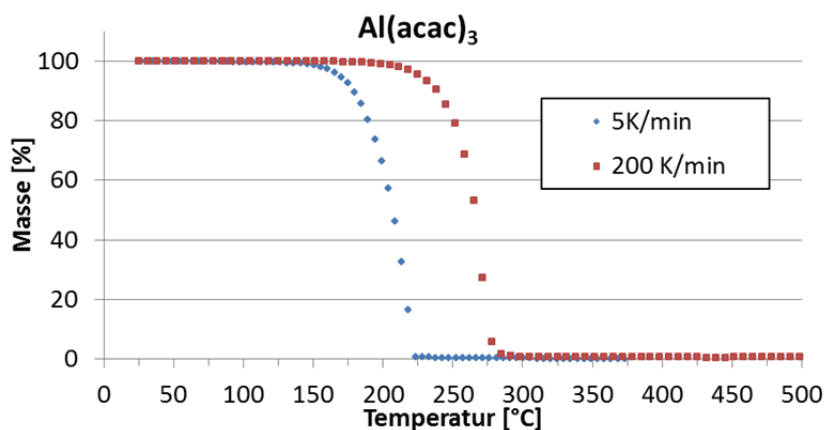


Abbildung A.1: Ergebnis der TGA von $\text{Al}(\text{acac})_3$

Hafnium-Acetylacetonat

- Hafnium-Acetylacetonat, kurz: $\text{Hf}(\text{acac})_4$
- Formel: $\text{Hf}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$
- Hersteller: ABCR GmbH & Co. KG
- Produktnummer: AB120577
- CAS-Nr.: 17475-67-1
- Reinheit: $\geq 96\%$

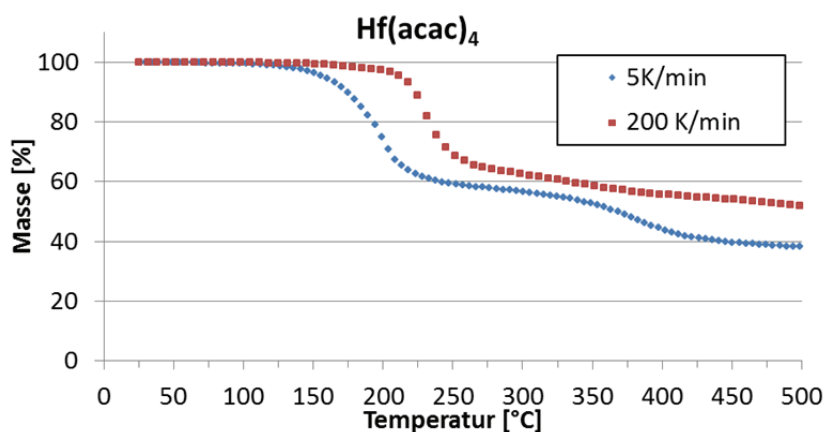


Abbildung A.2: Ergebnis der TGA von $\text{Hf}(\text{acac})_4$

Indium-Acetylacetonat

- Indium-Acetylacetonat, kurz: $\text{In}(\text{acac})_3$
- Formel: $\text{In}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$
- Hersteller: Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Produktnummer: I3300
- CAS-Nr.: 14405-45-9
- Reinheit: $\geq 99,99\%$

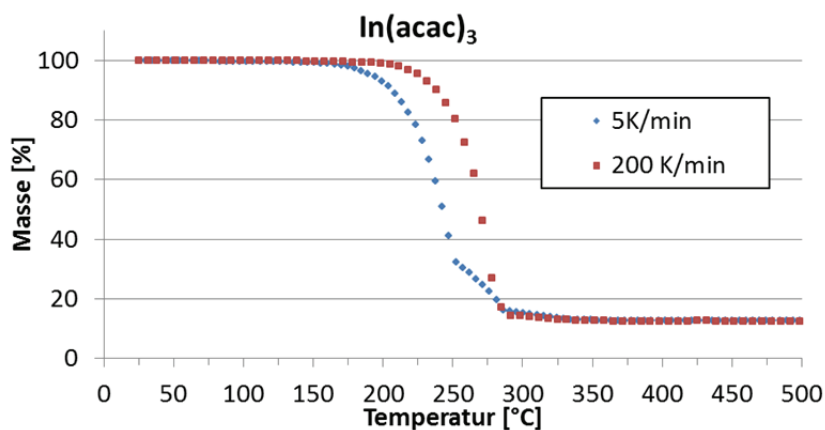


Abbildung A.3: Ergebnis der TGA von $\text{In}(\text{acac})_3$

Indium-Trifluoroacetylacetonat

- Indium-Trifluoroacetylacetonat, kurz: In(tfac)₃
- Formel: In(CF₃COCHCOCH₃)₃
- Hersteller: ABCR GmbH & Co. KG
- Produktnummer: AB120629
- CAS-Nr.: 15453-87-9
- Reinheit: 99 %

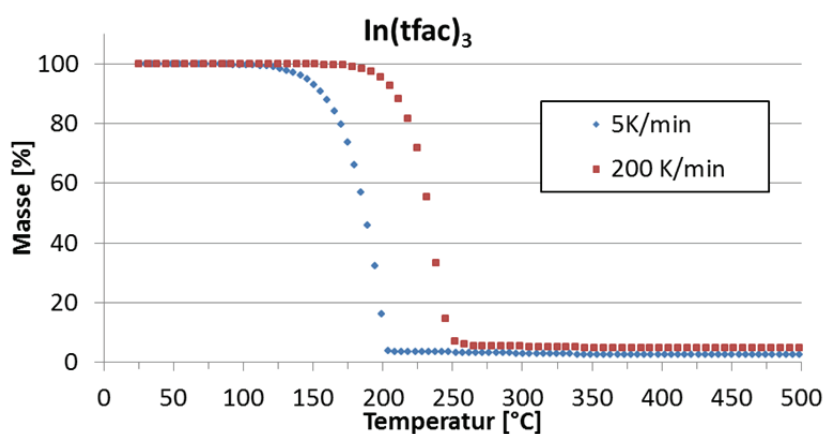


Abbildung A.4: Ergebnis der TGA von In(tfac)₃

Yttrium-Acetylacetonat

- Yttrium-Acetylacetonat hydrat, kurz: Y(acac)₃
- Formel: Y(CH₃COCHCOCH₃)₃·x H₂O
- Hersteller: ABCR GmbH & Co. KG
- Produktnummer: AB122284
- CAS-Nr.: 207801-29-4
- Reinheit: 99,9 %

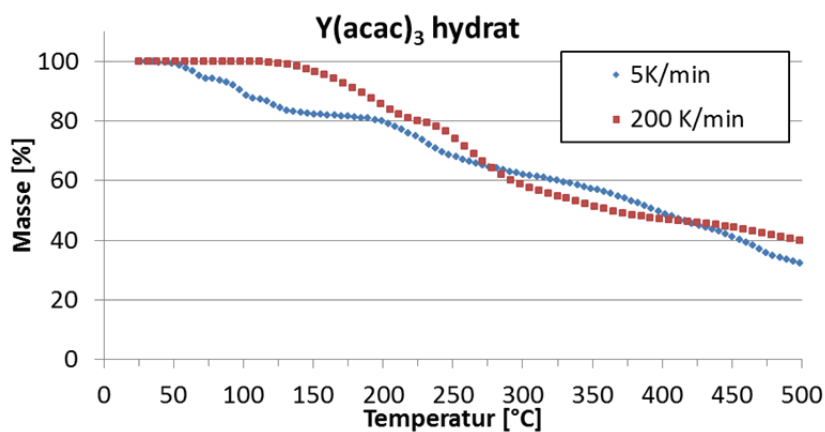


Abbildung A.5: Ergebnis der TGA von Y(acac)₃ hydrat

Zink-Acetylacetonat hydrat

- Zink-Acetylacetonat hydrat, kurz: $\text{Zn}(\text{acac})_2$ hydrat
- Formel: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$
- Hersteller: Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Produktnummer: 132306
- CAS-Nr.: 108503-47-5
- Reinheit: $\geq 99,6 \%$ ⁷

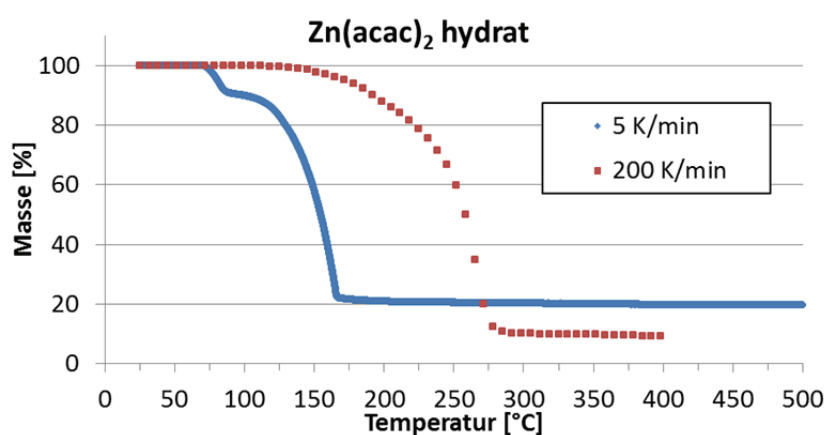


Abbildung A.6: Ergebnis der TGA von $\text{Zn}(\text{acac})_2$ hydrat

⁷ Die Reinheit wird für diese Produktnummer vom Hersteller nicht explizit angegeben. Sie wurde nach Auskunft des Herstellers aus dem angegebenen Zinkgehalt [Sigma-Aldrich 2015] Sigma-Aldrich, *Product Specification Zinc Acetylacetonate Hydrate Powder*; Batch Number: MKBN5963V. 2015: Sigma-Aldrich Co. LLC. (vom Hersteller per komplexometrischer Titrationen mit EDTA bestimmt) im Vergleich zum theoretischen Zinkgehalt berechnet. Bestimmter und theoretischer Gehalt sind auf Basis des Anhydrats.

Zinn-Acetylacetonat-Dichlorid

- Zinn-Acetylacetonat-Dichlorid, kurz: $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$
- Formel: $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2\text{Cl}_2$
- Hersteller: Sigma-Aldrich Chemie GmbH
- Produktnummer: 404659
- CAS-Nr.: 16919-46-3
- Reinheit: 98 %

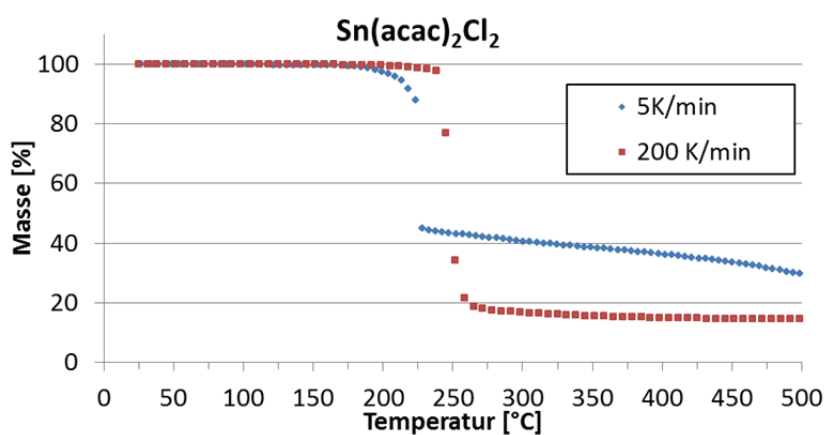


Abbildung A.7: Ergebnis der TGA von $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$

A.2. Spektren aus der Röntgendiffraktometrie

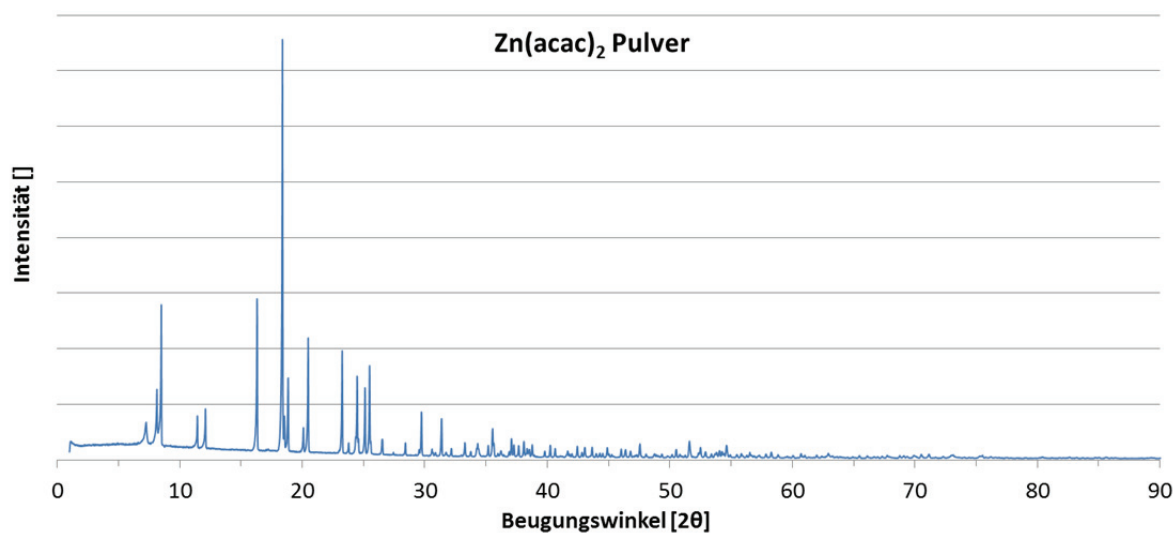


Abbildung A.8: Per XRD bestimmtes Spektrum des Präkursorpulvers $\text{Zn}(\text{acac})_2$.

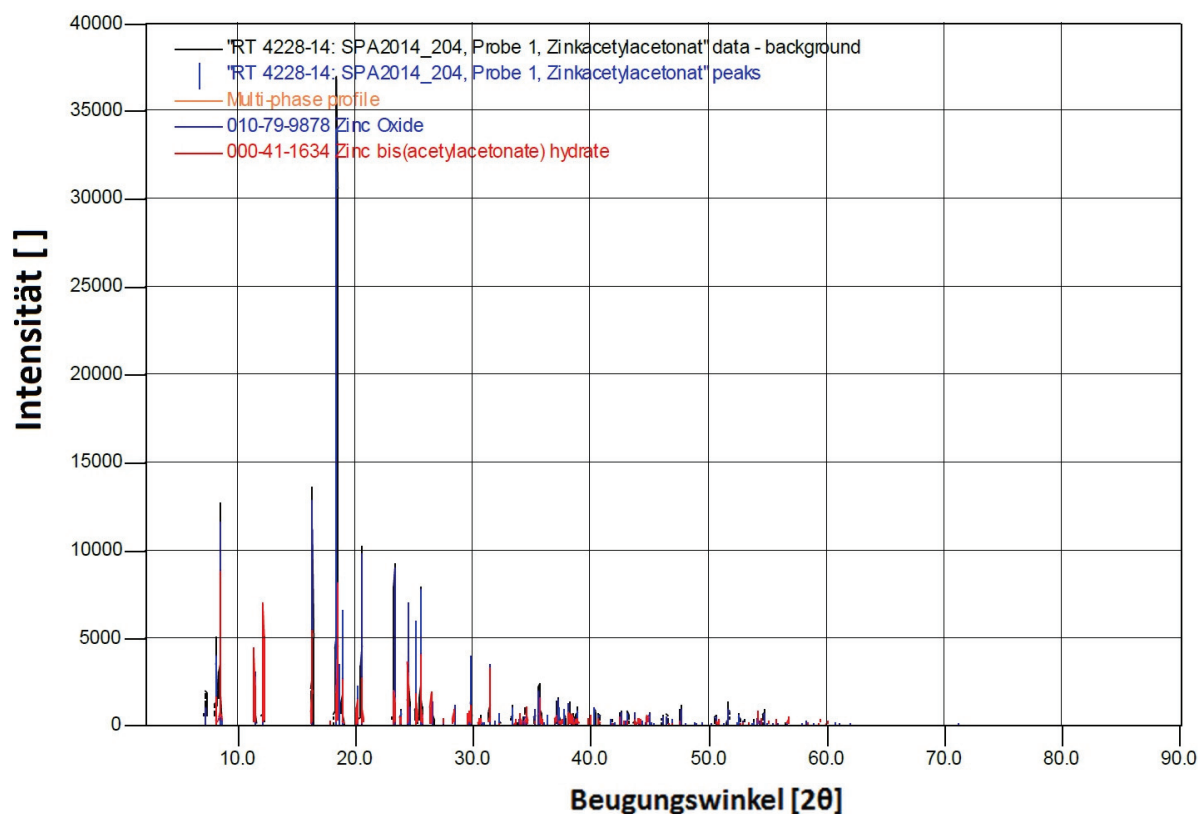


Abbildung A.9: Das per XRD bestimmte Spektrum des Präkursorpulvers $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (RT 4228-14) im Vergleich zu den Spektren von Zinkoxid (010-79-9878) und $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (00-41-1634) aus einer Materialdatenbank.

A.3. Zusätzliche Daten aus Infrarotspektroskopie

Tabelle A.1: Auflistung der ermittelten Wellenzahlen W der Absorptionspeaks aus den Messungen a) bis c) und einer Transmissionsmessung des Präkursorpulvers aus der Literatur. Zusätzlich wird jeweils die Intensität des Peaks angegeben. Dabei bedeutet s = stark, m = mittel, w = schwach und sh = Schulter.

a) Präkursorpulver		b) Spin-Coating		c) Thermo-sublimationsdruck		Präkursorpulver [Famengo 2009]	
W [cm ⁻¹]	I	W [cm ⁻¹]	I	W [cm ⁻¹]	I	W [cm ⁻¹]	I
409	sh						
421	w	413	w	412	w	418	m
437	sh	465	sh	467	sh		
		498	w	497	m		
557	w	557	w	557	w	553	w
571	sh						
		644	sh	642	sh		
655	w	656	w	654	w	670	w
689	w	675	sh	677	sh		
772	m	769	w	770	w	763	m
				844	sh	806	w
932	w	927	w	926	m	926	m
1019	m	1019	w	1018	m	1018	m
		1096	w	1091	w		
1191	w	1193	w	1193	w	1195	w
1262	m	1266	w	1266	w	1259	s
1369	m	1368	sh	1367	sh	1367	s
1398	s	1399	s	1394	s	1403	s
1455	s	1445	sh	1445	sh	1444	sh
1513	sh						
1521	s	1525	s	1522	s	1520	s
1605	s	1601	s	1596	s	1591	s
2922	w	2923	w	2921	w	2919	w
2961	w	2965	w	2963	w	2966	w
2994	w	2993	w	2993	w	3000	w
3075	w	3083	w	3082	w		
3191	m	3150	w	3150	w		
3384	w	3428	w	3416	w		
		3514	w	3511	w		

In Abbildung A.10 ist der wichtige Bereich der Infrarotspektren von b) und c) im direkten Vergleich dargestellt. Das manche Banden in b) schmaler und manche Peaks unterschiedlich intensiv kann dadurch erklärt werden, dass die Moleküle beim Aufbringen per Spin-Coating Scherkräfte erfahren und dadurch orientiert auf dem Substrat vorliegen sollten. Dadurch sind die Signale im Allgemeinen schärfer und es werden je nach Bestrahlungsrichtung bestimmte Bindungen eventuell stärker detektiert als andere. Zusätzlich sind die Schichtdicken der beiden Proben nicht gleich, was auch eine unterschiedlich starke Absorption verursacht.

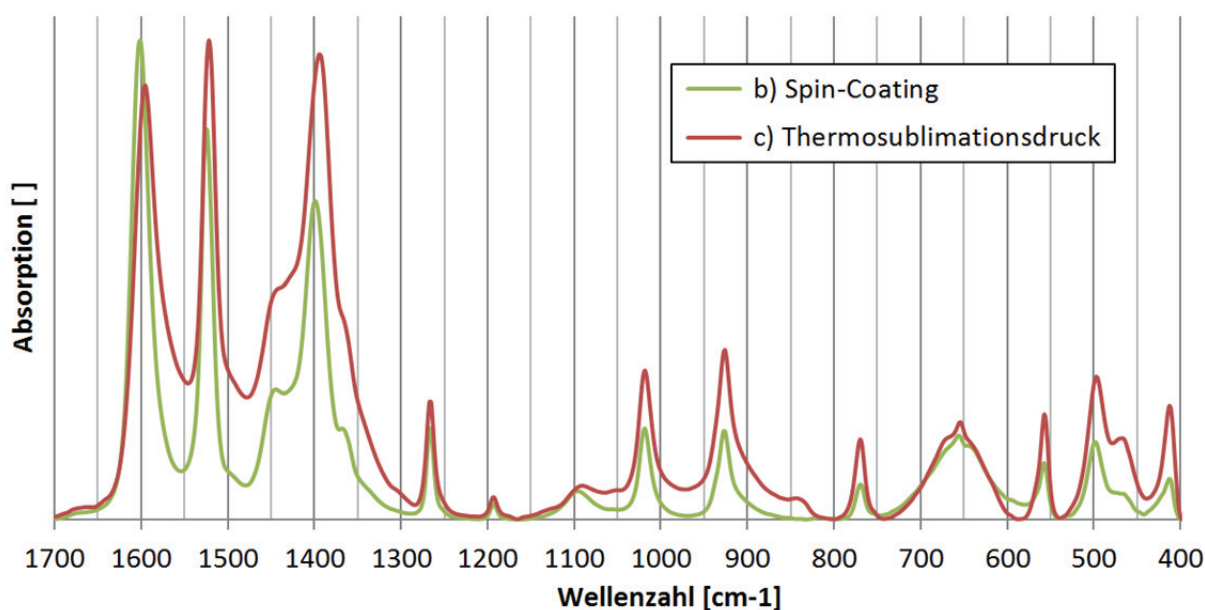


Abbildung A.10: Absorptionsspektren aus der Infrarotspektroskopie des Präkursors $\text{Zn}(\text{acac})_2$ nach dem Lösen und Verarbeiten per Spin-Coating sowie per Thermosublimationsdruck. Siehe Tabelle 6.1 für die Probenbezeichnungen b) und c).

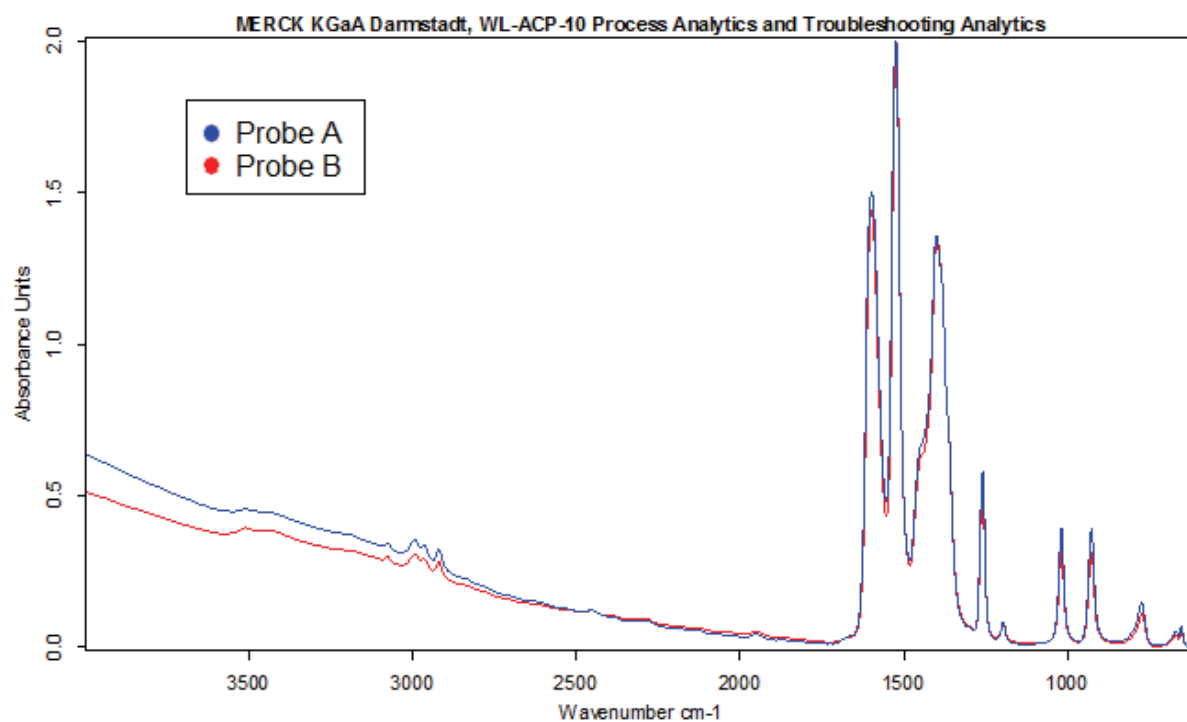


Abbildung A.11: Absorptionsspektren aus IRRAS-Messungen von zwei Proben, deren Herstellung mit der gleichen Versuchsdurchführung stattfand.

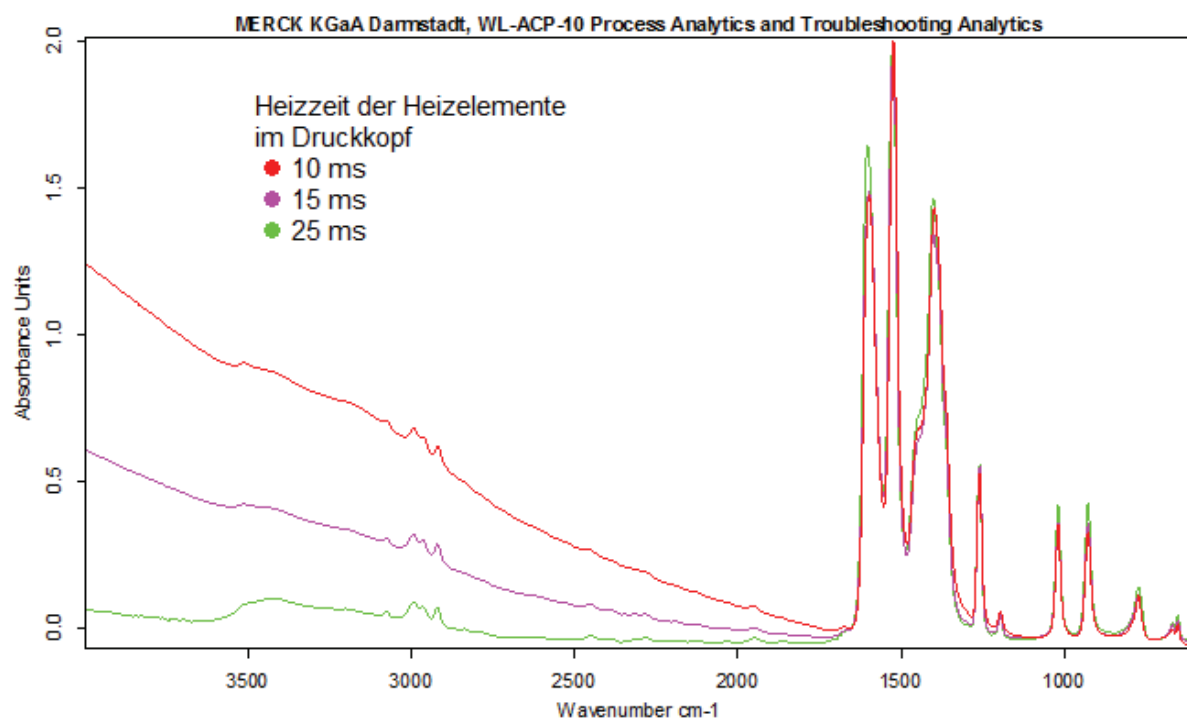


Abbildung A.12: Absorptionsspektren aus IRRAS-Messungen von drei Proben, deren Herstellung sich lediglich in der, beim Thermosublimationsdruck verwendeten, Heizzeit der Heizelemente im Druckkopf unterscheidet.

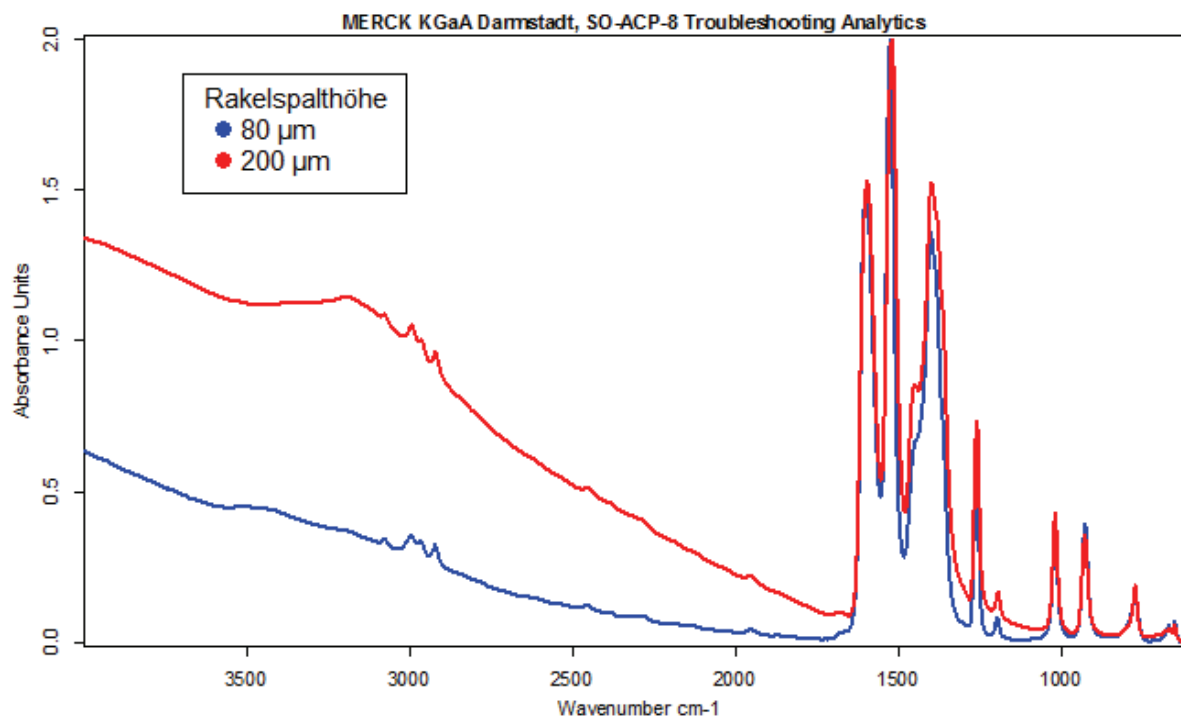


Abbildung A.13: Absorptionsspektren aus IRRAS-Messungen von zwei Proben, deren Herstellung sich lediglich in der verwendeten Rakelspalthöhe bei der Beschichtung des Trägers für das Materialband unterscheidet.